THEORETISCHE UND SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUM KONFORMATIONSGLEICHGEWICHT DES BICYCLOPROPYLS

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Hartmut Braun
aus Freudenstadt

Göttingen 1974

THEORETISCHE UND SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUM KONFORMATIONSGLEICHGEWICHT DES BICYCLOPROPYLS

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Hartmut Braun
aus Freudenstadt

Göttingen 1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. W. Lüttke

Korreferent: Prof. Dr. W. A. Bingel

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Mai 1974

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Lüttke, danke ich herzlich für die freundliche Förderung meiner Arbeit und für sein stetes persönliches Interesse am Fortgang der Untersuchungen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534922_0023

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	1
B. Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse	13
a) Butadien-1,3	13
b) Vinylcyclopropan	15
c) Bicyclopropyl	16
C. Untersuchungen mit dem Westheimer/Hendrickson/ Wiberg-Verfahren	18
a) Einführung	18
b) Allgemeine Beschreibung des WHW-Verfahrens	20
Wechselwirkung zwischen nichtgebundenen Atomen	22
Harmonische Potentialfunktionen	25
Innere Torsionsbarriere	26
c) Berechnung der minimalen Spannungsenergie	28
Iterative Minimisierung der Spannungsenergie	29
d) Berechnung der Torsionspotentialkurve	31
Energieminimisierung mit konstantem Torsionswinkel	32
e) Wahl des benutzten Kraftfeldes	39
Wechselwirkung zwischen nichtgebundenen Atomen	39
Energie der Bindungsstreckung	41
Energie der Winkeldeformation	42
Innere Torsionsbarriere	43
Weitere Nebenbedingungen	44
f) Ausführung der Berechnungen	45
g) Ergebnisse	48
Äthan, Propan, n-Butan, Diisopropyl	52
I. Optimierung mit innerer Barriere	52
II. Optimierung ohne innere Barriere	53
Hexamethyläthan	53
Aufteilung der Gesamt-Torsionspotentialkurve	54
Methylcyclopropan, 1,1'-Dimethyl-Bicyclopropyl	54
trans,trans- und cis,trans-2,3,2',3'-Tetramethyl-Bicyclopropyl, Oktamethyl-Bicyclopropyl	56

Seite

Bicyclopropyl, Vinylcyclopropan, Butadien, Isopropylcyclopropan, Vinylisopropyl und Diisopropyl 57
I. Optimierung ohne innere Barriere 57
II. Optimierung mit innerer Barriere 58
h) Diskussion 60

D. Semiempirische quantenmechanische Untersuchungen 78
a) Einführung 78
b) Beschreibung vom CNDO-, INDO- und EHT-Verfahren 79
I. CNDO und INDO 79
II. EHT (Extended Hückel) 82
c) Ausführung der Berechnungen 84
d) Ergebnisse 86
Bicyclopropyl 86
I. Torsionspotential 86
II. Ladungsverteilung, Dipolmoment 88
III. Überlappungspopulation 88
Vinylcyclopropan 93
I. Torsionspotential 93
II. Ladungsverteilung, Dipolmoment 94
III. Überlappungspopulation 94
Butadien-1,3 99
I. Torsionspotential 99
II. Ladungsverteilung, Dipolmoment 99
III. Überlappungspopulation 100
1,1'-Difluor-Bicyclopropyl 104
I. Torsionspotential 104
II. Ladungsverteilung, Dipolmoment 105
III. Überlappungspopulation 105
e) Diskussion 106

E. IR-spektroskopische Untersuchungen 110
a) Einführung 110
b) Herleitung der Gleichungen zur exakten Bestimmung von Enthalpie- und Entropiedifferenz 111
c) Verfahren zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten 113

Seite

d) Bisherige Ergebnisse über die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsintensität von IR-Banden 116

e) Theoretische Untersuchungen mit praktischen Beispielen 118

I. Allgemeiner Fall 119

1. Berechnung von ΔH und ΔS 119

2. Verlauf der experimentellen Kurven 120

II. Konstantes Verhältnis der Extinktionskoeffizienten der Schlüsselbanden 127

1. Berechnung von ΔH und ΔS 127

2. Verlauf der experimentellen Kurven 129

III. Konstante Extinktionskoeffizienten der Einzelbanden 133

1. Berechnung von ΔH und ΔS 133

2. Verlauf der experimentellen Kurven 134

IV. Diskussion des Fateley-Tests 138

f) Experimentelle Untersuchungen 139

Messungen I 140

Messungen II 148

Zusammenfassung der Ergebnisse 156

g) Experimentelles 158

Darstellung von Bicyclopropyl 160

F. Untersuchungen im fernen Infrarot-Spektralbereich 162

a) Einführung 162

b) Untersuchungen 163

G. Diskussion und Vergleich der unterschiedlichen Ergebnisse 170

a) Bicyclopropyl 170

b) Vinylcyclopropan 173

c) Butadien-1,3 174

d) Gang der Daten in der Reihe Bicyclopropyl, Vinylcyclopropan, Butadien 174

H. Zusammenfassung 177

I. Anhang 180

Literaturverzeichnis 182

Verzeichnis der Abbildungen

Abb.		Seite
A.1	Bindungsmodelle des Cyclopropans und des Äthylens	3
A.2	Die mögliechen zweigliedrigen Verknüpfungen zwischen Cyclopropyl-, Vinyl- und Isopropylrest	5
A.3	Konjugative Wechselwirkung in der s-trans-Form von Bicyclopropyl, Vinylcyclopropan und Butadien	8
A.4	Verschiedene Konformationen von Butadien	9
A.5	Verschiedene Konformationen von Vinylcyclopropan	9
A.6	Verschiedene Konformationen von Bicyclopropyl	9
B.1	Wahrscheinliche Torsionspotentialkurve von Butadien	14
C.1	Hendrickson-Potentiale der nichtgebundenen Wechselwirkung	40
C.2	Definition des Diederwinkels der inneren Rotation der mit dem WHW-Modell untersuchten Moleküle	49
C.3	WHW-Torsionspotential. Äthan, Propan	61
C.4	WHW-Torsionspotential. n-Butan	62
C.5	WHW-Torsionspotential. Diisopropyl	63
C.6	WHW-Torsionspotential. Hexamethyläthan	64
C.7	WHW-Torsionspotential. Methylcyclopropan	65
C.8	WHW-Torsionspotential. 1,1'-Dimethyl-Bicyclopropyl	66
C.9	WHW-Torsionspotential. trans,trans- und cis, trans-2,3,2',3'-Tetramethyl-Bicyclopropyl und Oktamethyl-Bicyclopropyl	67
C.10	WHW-Torsionspotential. Bicyclopropyl, Vinylcyclopropan, Butadien; Diisopropyl, Isopropylcyclopropan, Vinylisopropyl	68
C.11	WHW-Torsionspotential. Bicyclopropyl	69
C.12	WHW-Torsionspotential. Butadien, Isopropylcyclopropan	70
D.1	CNDO-, INDO- und EHT-Torsionspotential. Bicyclopropyl	92
D.2	CNDO-, INDO- und EHT-Torsionspotential. Vinylcyclopropan	98
D.3	CNDO-, INDO- und EHT-Torsionspotential. Butadien-1,3	103
D.4	CNDO-, INDO- und EHT-Torsionspotential. 1,1'-Difluor-Bicyclopropyl	103

Abb.		Seite
D.5	Numerierung der Atome und Definition des Koordinatensystems im Bicyclopropyl, Vinylcyclopropan, Butadien und 1,1'-Difluor-BCP	109
E.1	Molenbruch und Gleichgewichtskonstante als Funktion der Temperatur	121
E.2	$\bar{E}_g, \bar{E}_t$,T-Diagramme Fall I. Keine Einschränkungen. Beispiel 1	125
E.3	$\bar{E}_g, \bar{E}_t$,T-Diagramme Fall I. Keine Einschränkungen. Beispiel 2	126
E.4	$\bar{E}_g, \bar{E}_t$,T-Diagramme Fall II. Konstantes Verhältnis der Extinktionskoeffizienten	132
E.5	$\bar{E}_g, \bar{E}_t$,T-Diagramme Fall III. Konstante Extinktionskoeffizienten	136
E.6	$\bar{E}_g, \bar{E}_t$-Diagramm zum Fateley-Test	137
E.7	IR-Banden von BCP bei 1351, 1291 und 695 cm^{-1} bei zwei verschiedenen Temperaturen	142
E.8	Halbwertsbreiten der drei BCP-Banden Abhängigkeit von der Temperatur	142
E.9	lnK',1/T-Diagramme, Messungen I	145/6
E.10	E_i, E_k-Diagramme zum Fateley-Test, Messungen I	146/7
E.11	E_i, E_k-Diagramme zum Fateley-Test, Messungen II	152/3
E.12	$\bar{E}_i, \bar{E}_k$-Diagramme, Messungen II	135/4
E.13	E_i,T-Diagramme, Messungen II	155
E.14	$\bar{E}_i$,T-Diagramme, Messungen II	155
F.1	Hauptträgheitsmomente von Bicyclopropyl in Abhängigkeit vom Torsionswinkel der inneren Rotation	165
F.2	Reduziertes Trägheitsmoment der inneren Rotation von Bicyclopropyl in Abhöngigkeit vom Diederwinkel der inneren Rotation	165
F.3	Reduziertes Trägheitsmoment der inneren Rotation von Vinylcyclopropan in Abhängigkeit vom Diederwinkel der inneren Rotation	166
F.4	Reduziertes Trägheitsmoment der inneren Rotation von Butadien in Abhängigkeit vom Diederwinkel der inneren Rotation	166

Verzeichnis der Tabellen

Tab.		Seite
A.1	Atom/Atom-Resonanzintegrale der CC-Zentralbindung von fixierten BCP-, VCP und Butadien-Einheiten	10
C.1	Aufteilung der Gesamtenergie im WHW-Modell	20
C.2	Parameter der Hendrickson-Potentiale der nichtgebundenen Wechselwirkung	40
C.3	WHW-Ergebnisse. Optimierte Molekülgeometrien	50/1
C.4	WHW-Ergebnisse. Optimierung ohne innere Barriere. Äthan, Propan, n-Butan, Methylcyclopropan, 1,1'-Dimethyl-Bicyclopropyl	71
C.5	WHW-Ergebnisse. Optimierung ohne innere Barriere. Verbindungen der Abb. A.2	72
C.6	WHW-Ergebnisse. Optimierung mit innerer Barriere. Acyclische Alkane	73/4
C.7	WHW-Ergebnisse. Optimierung mit innerer Barriere. Cyclopropanderivate	75/7
D.1	Verwendete EHT-Parameter	85
D.2	Verwendete Molekülgeometrien	85
D.3	CNDO-, INDO- und EHT-Ergebnisse. Bicyclopropyl	90
D.4	Dichtematrix der CC-Zentralbindung von Bicyclopropyl	91
D.5	CNDO-, INDO- und EHT-Ergebnisse. Vinylcyclopropan	96
D.6	Dichtematrix der CC-Zentralbindung von Vinylcyclopropan	97
D.7	CNDO-, INDO- und EHT-Ergebnisse. Butadien	101
D.8	Dichtematrix der CC-Zentralbindung von Butadien	102
D.9	CNDO-, INDO- und EHT-Ergebnisse. 1,1'-Difluor-Bicyclopropyl	106
D.10	Dichtematrix der CC-Zentralbindung von 1,1'-Difluor-Bicyclopropyl	107
D.11	Reduzierte Mulliken-Überlappungspopulationen von BCP, VCP, Butadien und 1,1'-Difluor-BCP	108
E.1	Die behandelten Fälle für die Einschränkungen der Extinktionskoeffizienten	119
E.2	Charakteristische Punkte von x(T) und K(T)	122
E.3	Zuordnung der 1351-, 1291- und 695 cm^{-1}-Banden von Bicyclopropyl	140

Tab.		Seite
E.4	Ergebnisse der IR-Intensitätsmessungen I	143
E.5	Parameter der lnK',1/T-Geraden. Messungen I	144
E.6	Ergebnisse der IR-Intensitätsmessungen II	149
E.7	Parameter der lnK',1/T-Geraden. Mseeungen II	150
E.8	Vergleich der experimentellen Werte für die gauche/trans-Isomerisierungsenthalpie und -entropie von Bicyclopropyl	158
E.9	Spektrale Spaltbreite und Bandenhalbwertsbreite der drei verwendeten BCP-Banden	159
F.1	V^* des Bicyclopropyls in Abhängigkeit vom gauche-Torsionswinkel	167
F.2	Hauptträgheitsmomente von Bicyclopropyl in der gauche- und s-trans-Form; Rotationsanteil der gauche/s-trans-Entropiedifferenz	168
G.1	Experimentell und theoretisch bestimmte Parameter der Torsionspotentialkurve von Bicyclopropyl	170
G.2	Vergleich der Daten in der Reihe Bicyclopropyl, Vinylcyclopropan, Butadein	175

A. Einleitung

Seit langem ist bekannt, daß sich CC-Doppelbindung und Cyclopropanring in vielen ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften ähnlich verhalten.[1,2] So zeigt der Dreiring in chemischen Reaktionen einen deutlich ausgeprägten ungesättigten Charakter. Die Kraftkonstante der CH-Valenzschwingung des Cyclopropans ist derjenigen des Äthylens fast gleich,[3,4] CC- und CH-Bindungslänge des Cyclopropans sind gegenüber den entsprechenden Werten der höheren Cycloaliphaten verkürzt,[5] und der Wert des Ionisationspotentials von Cyclopropan liegt näher demjenigen des Äthylens als dem des Propans.[6,7] Muller und Pritchard[8] haben aus der ^{13}CH-Kopplungskonstanten des Cyclopropans auf eine sp^2-Hybridisierung des Kohlenstoffs in den Orbitalen der CH-Bindungen geschlossen.

Im Einklang mit diesen bezeichnenden Merkmalen besitzt der Cyclopropanring die Fähigkeit, mit delokalisierungsfähigen Elektronenzentren in konjugative Wechselwirkung treten zu können. So läßt sich zum Beispiel die Stelle der Doppelbindung in α,β-ungesättigten Ketonen durch einen Kohlenstoff-Dreiring ersetzen, ohne daß dadurch die konjugativen Eigenschaften dieses Systems aufgehoben werden; dies wird besonders deutlich aus den Elektronen- und Schwingungsspektren.[9,10]

Diese für einen Cycloaliphaten ungewöhnlichen Eigenschaften des Kohlenstoff-Dreirings werden heute mit der besonders gearteten Elektronen- und Bindungsstruktur des Cyclopropans erklärt. Zur Erklärung dieser Eigenschaften haben sich zwei Modelle unterschiedlichen Ursprungs als besonders nützlich erwiesen: das Bent-Bond-Modell und das Walsh-Modell (Abb. A.1). Beide sind als natürliche Erweiterung der Vorstellung von der Zweizentren-Doppelbindung des Äthylens auf nunmehr drei Zentren anzusehen.

Im Bent-Bond-Modell des Cyclopropans[11,12] ist das Valence-Bond-Schema des Perfect-Pairing-Modells der CC-Doppelbindung weiterentwickelt, wie es von Pauling[13] und Slater[14] für das Äthylen begründet wurde. Die CC-Bindungen im Ring werden durch eine Überlappung von Kohlenstoff-Hybridorbitalen konstruiert,

die gegenüber der direkten CC-Kernverbindungslinie nach außen geneigt ("bent") sind. Dadurch wird die außerordentlich große Spannungsenergie, die mit einem endocyclischen Kohlenstoff-Valenzwinkel von 60° verbunden wäre, überwunden und auf ein Minimum herabgesetzt.

Nach Valence-Bond-Rechnungen von Coulson und Moffitt, [11] die frühere Überlegungen von Förster [12] weiterführen, ist die energieärmste Bindungsstruktur des Cyclopropans dann erreicht, wenn die Kohlenstoff-Orbitale, welche die CC-Bindungen bilden, $sp^{4.12}$-hybridisiert sind. Dies ist gleichbedeutend mit einem endocyclischen Kohlenstoff-Interorbitalwinkel von 104° (und nicht 60°); jeder Orbitallappen in der Ringebene ist also um 22° aus der CC-Verbindungslinie nach außen aufgebogen. Die exocyclischen C-Orbitale, welche die CH-Bindungen bilden, werden durch $sp^{2.28}$-Hybride dargestellt, was einem HCH-Interorbitalwinkel von 116° entspricht.

Diese Beschreibung des Bent-Bond-Modells wird bekräftigt durch Berechnungen von Coulson und Goodwin [15] sowie in neuerer Zeit von Randic und Maksic [16], welche das Kriterium der maximalen Überlappung von lokalisierten Orbitalen [17] zur Bestimmung der optimalen Hybridisierung der C-Atome des Cyclopropans anwandten. Danach sind die Orbitale der C-Atome in den CC-Bindungen sp^5-hybridisiert und bilden einen Winkel von 101° miteinander. Die CH-Bindungen werden hier durch sp^2-Kohlenstoff-Hybridorbitale gebildet, und der HCH-Winkel beträgt 119.5°.

Nach Bernett [18] lassen sich die CC-Bindungsverhältnisse im Äthylen auf die gleiche Weise durch die Überlappung zweier sp^5-Kohlenstoff-Hybridorbitale darstellen. Aus dieser Gemeinsamkeit zwischen Dreiring und Doppelbindung ("Zweiring") wird deutlich, daß im Bent-Bond-Modell des Cyclopropans σ- und π-Elektronen gewissermaßen als miteinander verschmolzen angesehen werden.

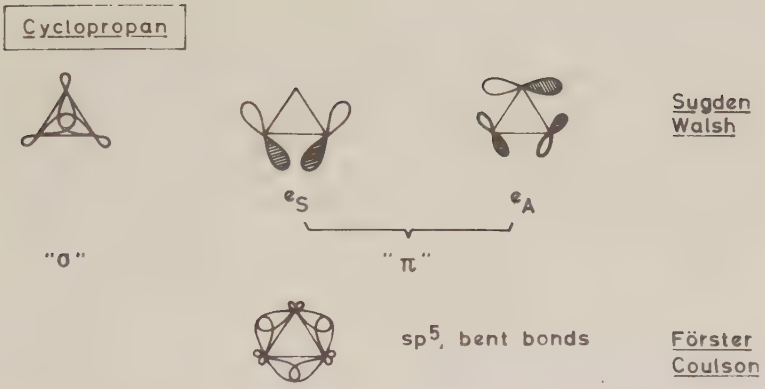


Abb. A.1: Bindungsmodelle des Cyclopropans (D_{3h}) und des Äthylens.

Im Cyclopropanmodell nach Sudgen [19] und Walsh [20] werden die Kohlenstoffatome - genau wie im σ,π-Orbitalmodell des Äthylens nach Mulliken [21] und Hückel [22] - als trigonal sp^2-hybridisiert betrachtet. Die beiden σ-Orbitale der CH-Bindungen und das in die Mitte des Cyclopropanringes reichende σ-Orbital bilden die trigonale Ebene jeder der drei Methylengruppen, auf der jeweils das p-Orbital (Quasi-π-Orbital) senkrecht steht.

Die drei endocyclischen σ-Atomorbitale wechselwirken miteinander unter Bildung eines stark bindenden σ-Molekülorbitals (a_1') und zweier antibindender und entarteter σ*-Molekülorbitale. Die drei Methylen-p-Atomorbitale, deren Achsen parallel zur Ringebene verlaufen, bilden unter schwächerer Wechselwirkung zwei entartete bindende π-Molekülorbitale (e' bzw. e_a und e_s) sowie ein antibindendes π*-Molekülorbital (a_2'). Im elektronischen Grundzustand des Cyclopropans sind also ein σ- und zwei π-MOs besetzt.

Wie Bernett [18] zeigen konnte, sind Walsh- und Bent-Bond-Modell des Cyclopropans äquivalent; sie können durch Transformation ineinander überführt werden. Fritchie [23] sowie Hartmann und Hirschfeld [24] konnten die theoretisch vorausgesagte Elektronendichteverteilung der CC-Bindungen außerhalb des Dreirings (Abb. A.1) durch Röntgen-Elektronendichte-Differenzmessungen an Cyclopropylderivaten experimentell nachweisen.

Im Zusammenhang mit den olefinähnlichen Eigenschaften des Cyclopropanringes stellte sich die Frage, ob und wieweit eine konjugative bzw. quasikonjugative Wechselwirkung zwischen den Quasi-π-Orbitalen des Kohlenstoff-Dreirings und anderen zur Konjugation - zumindest potentiell - befähigten Molekülbausteinen möglich ist [25].

Bei der experimentellen und bei der theoretischen [26] Bearbeitung dieses Problems sollte insbesondere die Untersuchung der Wechselwirkung des Dreirings mit einer Doppelbindung oder mit einem zweiten Dreiring in unmittelbarer Nachbarschaft (in "Konjugation") klärende Aussagen über die Bereitschaft der Quasi-π-Orbitale zur Delokalisierung ihrer Elektronen erlauben. Die drei Modellverbindungen Bicyclopropyl (BCP), Vinylcyclopropan (VCP) und Butadien-1,3 (Abb. A.2), die sich aus den beiden potentiellen π-Elektronen-Delokalisationszentren Vinyl- und Cyclopropylrest konstruieren lassen, verdienten also ein besonderes Interesse bei der Lösung dieses Problems.

Es steht heute fest[27], daß die charakteristischen Eigenschaften von konjugierten Systemen sowohl auf eine Delokalisierung der π-Elektronen (Mesomerieeffekt) als auch auf die sp^2-Hybridisierung der C-Atome zurückgehen. Gleichzeitig sind nun aber in allen drei Modellverbindungen BCP, VCP und Butadien die Kohlenstoff-Orbitale, die die CC-Zentralbindung bilden, entweder nahezu oder vollständig sp^2-hybridisiert. Deshalb konnte man erwarten, daß sich durch die Untersuchung der Konjugation im BCP, VCP und Butadien ein Beitrag zur Klärung der Frage ergeben würde, wie groß der relative Einfluß von Delokalisation bzw. Hybridisierung in diesen Verbindungen ist.

Eine tiefergreifende und differenziertere Beurteilung von Art und Ausmaß eventueller Konjugationseffekte sollte sich dadurch erreichen lassen, daß man die Isopropylgruppe, das offenkettige Analogon des Cyclopropanringes, in die Reihe der Bausteine mit einbezieht:

Einerseits darf man auf Grund der ähnlichen geometrischen Struktur von Dreiring und Isopropylgruppe vergleichbare intramolekulare van-der-Waals-Kräfte erwarten. Andererseits ist die Beteiligung des Isopropylrestes an einer Konjugation wegen der sp^3-Hybridisierung aller drei Kohlenstoffatome allein durch die hyperkonjugativen Wechselwirkungen mit den Orbitalen der beiden CC-Bindungen und der CH-Bindung möglich[28].

Die Zusammenfassung aller möglichen zweigliedrigen Verknüpfungen der Bausteine Cyclopropyl-, Vinyl- und Isopropylrest nach dem konjugativen Prinzip liefert die zweidimensionale Darstellung der Modellverbindungen in Abb. A.2.

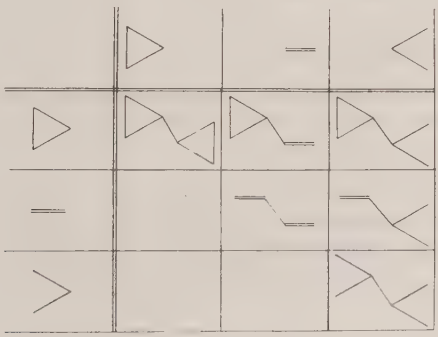


Abb. [illegible]: [illegible] zwischen Cyclopropyl-, Vinyl- und Isopropylrest.

Man geht im allgemeinen davon aus, daß zur Entscheidung der Frage nach der Konjugation von Cyclopropanringen mit benachbarten p-Orbitalzentren weitgehend die gleichen Kriterien gültig sind, die als Merkmale bei der Charakterisierung der klassischen konjugierten Polyene im Vergleich mit den nichtkonjugierten Polyenen verwendet werden[29]. So müßten sich im Falle einer signifikanten pseudokonjugativen Wechselwirkung im BCP und VCP ähnliche Effekte wie im Butadien-1,3 ergeben:

Beim Vergleich von BCP mit Isopropylcyclopropan und Diisopropyl sowie von VCP mit 3-Methylbuten (Vinylisopropyl) wäre danach eine Verkürzung der Länge und eine Zunahme der Kraftkonstanten der CC-Zentralbindung zu erwarten. Gleichzeitig müßte der umgekehrte Effekt - jedoch in stark abgeschwächtem Maße - für die entsprechenden Werte der CC-Ringbindungen bzw. der CC-Doppelbindung zu beobachten sein. In den Schwingungsspektren müßten sich auf Grund des veränderten Kraftfeldes typische Änderungen der Gruppenfrequenzen ergeben. Außerdem sollten in den Elektronenspektren bathochrome und hypsochrome Effekte meßbar sein; ferner sollten sich die Veränderungen der Energien der Molekülorbitale mit der empfindlichen Methode der Photoelektronen-Spektroskopie nachweisen lassen. Die zu erwartende Erniedrigung des Gesamtenergieinhaltes von BCP und VCP sollte sich im Falle einer konjugativen Wechselwirkung auch in den Verbrennungs- und Hydrierungswärmen niederschlagen.

Neben den genannten Entscheidungskriterien, von denen die meisten nur den Einfluß der konjugativen Wechselwirkung auf einzelne Molekülparameter beschreiben, nimmt die Untersuchung der Potentialkurve der inneren Rotation um die zentrale CC-Bindung eine Sonderstellung ein, weil die Torsionspotentialkurve die Summe aller energetischer Einzelbeiträge des betrachteten Moleküls in Abhängigkeit vom Diederwinkel der inneren Rotation beschreibt[30,31].

Der besondere Nutzen, der mit einer Untersuchung des Torsionspotentials verbunden ist, liegt darin, daß sich das wirkliche, beobachtbare Torsionspotential vereinfachend und formal in die beiden folgenden unterschiedlichen Energieanteile

zerlegen läßt[32-35]:

1) in einen "klassischen" Energieanteil, der durch die klassische Mechanik mit Hilfe eines empirischen inneren Molekül-Kraftfeldes beschrieben werden kann[36]. Dazu gehören die mit den Molekülschwingungen verbundenen Potentialänderungen und hauptsächlich die van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen nichtgebundenen Atomen; ferner
2) in einen "nichtklassischen", "konjugativen" Energieanteil, welcher nur wellenmechanisch exakt beschreibbar ist[37]. Er wird näherungsweise durch die mit den Begriffen Konjugation (Hyperkonjugation, Pseudokonjugation, Homokonjugation) oder Resonanz verbundene Energie gedeckt.

Unter der Annahme, daß diese Potentialaufteilung gültig ist, läßt sich der Anteil der Konjugation "experimentell" als Differenz zwischen der meßbaren wirklichen Torsionspotentialkurve und dem aus empirischen Daten berechenbaren klassischen Anteil näherungsweise bestimmen. Insbesondere sollten sich somit aus der Zähligkeit der beobachteten Torsionspotentialkurve, d.h. der Anzahl ihrer Maxima und Minima, aus den relativen Energieinhalten der verschiedenen Konformeren, aus der Höhe der Energiebarrieren zwischen ihnen und aus der Form der Torsionspotentialkurve in den Energieminima Aussagen über den relativen Einfluß der konjugativen Wechselwirkung in den einzelnen Konformationen des Moleküls ableiten lassen. Aus der genauen Kenntnis der Geometrie der einzelnen stabilen Konformationen sind zusätzliche Informationen über die Art der Wechselwirkung zu erwarten.

Zahlreiche experimentelle Untersuchungen[38-42] an Verbindungen, die sterisch fixierte BCP, VCP- oder Butadien-Einheiten enthalten, haben gezeigt, daß die Wechselwirkung zwischen den beiden konjugationsfähigen Zentren Cyclopropyl- und/oder Vinylrest konformationsabhängig ist: sie ist dann am größten, wenn die Achse des Walsh-e'-p-Orbitals am C-Atom der Zentralbindung zur Achse des p-Orbitals am benachbarten Zentral-C-Atom parallel ist; sie ist am kleinsten bei entsprechender senkrechter Stellung.

Danach würde man erwarten, daß auch im BCP, VCP und Butadien selbst die s-cis- und die s-trans-Form jeweils gegenüber den gauche-Formen (vgl. Abb. A.4 - A.6) konjugativ stabilisiert sein sollten. In Abb. A.3 ist die Möglichkeit der konjugativen Wechselwirkung in der s-trans-Konformation von BCP, VCP und Butadien mit Hilfe der π- bzw. quasi-π-Orbitale des Äthylens und des Cyclopropans (vgl. Abb. A.1) schematisch dargestellt.

Abb. A.3: Schematische Darstellung der konjugativen Wechselwirkung in der s-trans-Konformation von BCP, VCP und Butadien-1,3.

Eine - allerdings bisher nur grobe - Information über die absolute Größe der Wechselwirkung zwischen den Walsh-e'-Orbitalen und/oder den p-Orbitalen lieferten die Photoelektronen-Spektren von Verbindungen mit fixierten BCP-, VCP- oder Butadien-Einheiten[43-45]. Wie Tab. A.1 zeigt, sind die daraus ermittelten Werte für die Resonanzintegrale zwischen den beiden C-Atomen der Zentralbindung im BCP, VCP und Butadien von der gleichen Größenordnung, und die dabei beobachtete Abstufung entspricht voll der Erwartung.

Wenn somit auch durch eine derartige halbtheoretische und schematische Betrachtungsweise sowie durch manche experimentellen Ergebnisse eine konjugative Wechselwirkung wahrscheinlich gemacht wurde, so blieb doch ihr Ausmaß und ihre Abhängigkeit von der Konformation bisher noch offen.

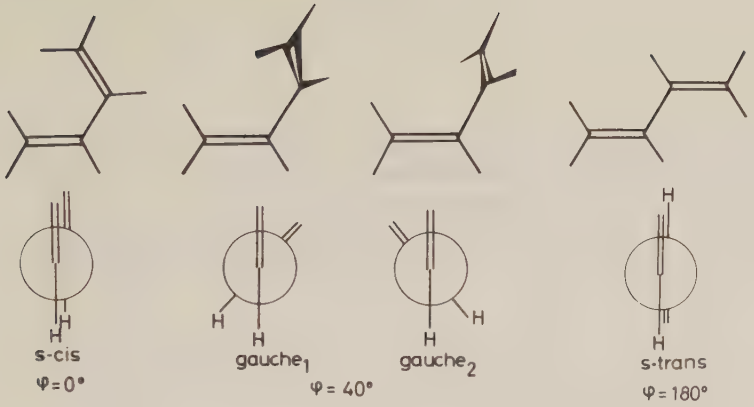


Abb. A.4: Verschiedene Konformationen von Butadien.

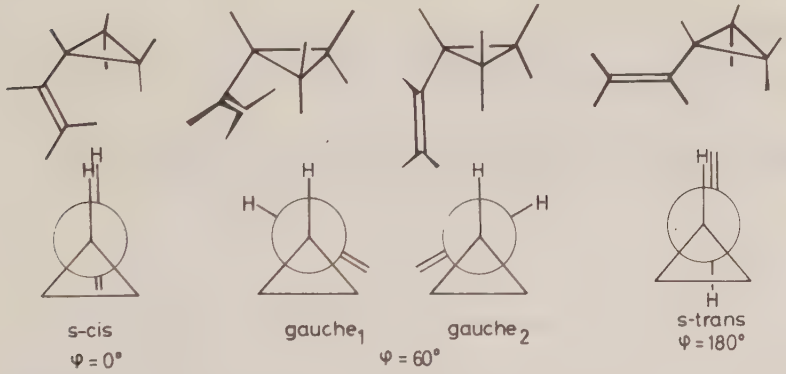


Abb. A.5: Verschiedene Konformationen von VCP.

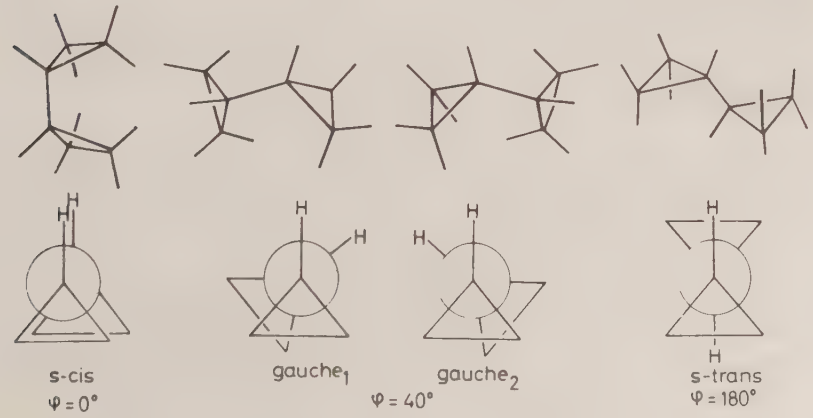


Abb. A.6: Verschiedene Konformationen von BCP.

	Atom/Atom-Resonanzintegral [eV]	Lit.
BCP s-cis $\varphi = 0^{o}$	-1.73	45
VCP s-trans $\varphi = 180^{o}$	-2.0	43
Butadien s-trans $\varphi = 180^{o}$	-2.4	43

Tab. A.1: Resonanzintegral zwischen den zentralen C-Atomen in fixierten BCP, VCP- und Butadien-Einheiten (aus Photoelektronenspektren). 1 eV = 23 kcal/Mol.

Deshalb verfolgt die vorliegende Arbeit das Ziel, einen Beitrag zur Klärung von Art und Ausmaß dieser konjugativen Wechselwirkungen im BCP und VCP zu leisten. Dazu sollten die Torsionspotentialkurven der in Abb. A.2 aufgeführten Modellverbindungen berechnet und mit zusätzlichen Daten konfrontiert werden. Nach den bisher bekannten Ergebnissen über das Konformationsverhalten dieser Moleküle, welche in Kapitel B zusammengefaßt sind, hatte man in dieser Arbeit folgende Einzelziele zu untersuchen:

1) Nachdem heute mit ziemlicher Sicherheit feststeht, daß dem Butadien ein dreizähliges Torsionspotential zukommt[46], müssen die klassisch-mechanischen Wechselwirkungen - und darunter vor allem der van-der-Waals-Beitrag - einen größeren Einfluß auf das Konformationsverhalten von resonanzstabilisierten Molekülen ausüben, als bisher angenommen wurde. Nach Tab. A.1 sollte der Einfluß der van-der-Waals-Wechselwirkung auf das Torsionspotential von BCP und VCP noch bedeutsamer sein als beim Butadien.

Deshalb sollte hier die klassische Wechselwirkung in der Reihe von Abb. A.2 in Abhängigkeit vom Torsionswinkel der inneren Rotation mit der klassisch-mechanischen Methode nach Westheimer, Hendrickson und Wiberg (WHW-Methode)[36] untersucht werden.

2) Da sich das Konformationsverhalten heute befriedigend durch semiempirische quantenmechanische Rechenmethoden beschreiben läßt[47-49], sollten die WHW-Rechnungen durch die Näherungsverfahren CNDO/2, INDO und EHT (Extended-Hückel-Theorie) ergänzt werden.

3) Auskunft über das Konformerengleichgewicht und insbesondere über die Enthalpie- und Entropiedifferenzen zwischen den Rotameren werden am besten durch IR-Intensitätsmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen gewonnen[50,51]. Viele Beispiele[52] zeigen jedoch, daß die so erhaltenen Ergebnisse einer Kritik nicht immer standhalten.

Es stellte sich daher die Aufgabe, durch Neumessungen mit verbesserter Auswertemethodik signifikantere Parameter für die Torsionspotentialkurve von BCP zu bestimmen.

4) Eine direkte Ermittlung der gesamten Torsionspotentialkurve läßt sich durch Bestimmung der Torsionsfrequenz und durch eine Analyse der Feinstruktur der Torsionsschwingungs-Banden für jedes der verschiedenen Rotameren im fernen Infrarotbereich erreichen[50,53,54].

Es sollten daher Untersuchungen vorgenommen werden, die als Endziel die Bestimmung der Gesamt-Torsionspotentialkurve und damit auch der Rotationsbarrieren verfolgen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich danach in die folgenden Kapitel:

B. Darlegung der bisherigen Ergebnisse über das Konformationsverhalten von BCP, VCP und Butadien.

C. Berechnung der van-der-Waals-Torsionspotentialkurven der Verbindungen in Abb. A.2 mit Hilfe des klassisch-mechanischen Westheimer-Hendrickson-Wiberg-Verfahrens.

D. Berechnung der Torsionspotentialkurven von BCP, VCP und Butadien-1,3 mit Hilfe der semiempirischen quanten-mechanischen Näherungsverfahren CNDO/2, INDO und EHT.

E. Experimentelle und theoretische IR-spektroskopische Untersuchungen zur Bestimmung der Enthalpie- und Entropiedifferenz zwischen Rotationsisomeren.

F. Untersuchungen zur Bestimmung der Energiebarrieren der inneren Rotation aus spektroskopischen Daten des fernen Infrarotbereichs.

G. Diskussion und Vergleich der mit den unterschiedlichen experimentellen und rechnerischen Methoden ermittelten Ergebnisse.

B. Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse

Von den in Abb. A.2 aufgeführten Modellverbindungen lag bisher nur für das Butadien eine hinreichend vollständige Untersuchung der Torsionspotentialkurve vor. Die innere Rotation und das Konformationsverhalten von BCP und VCP sowie der Isopropylderivate war nur unvollständig oder überhaupt nicht untersucht worden. Ein Teil der nachstehend aufgeführten Ergebnisse wurde erst während der Untersuchungen zu dieser Arbeit veröffentlicht.

a) Butadien-1,3 (Abb. A.4).

Aufgrund des zu erwartenden starken Einflusses der Delokalisierung der π-Elektronen auf das Konformerengleichgewicht nahm man in früheren Arbeiten[55-58] an, daß die innere Rotation des Butadiens durch ein zweizähliges Torsionspotential zu beschreiben sei mit Energieminima für die s-cis- und die s-trans-Konformation ($\varphi = 0^\circ$ und $\varphi = 180^\circ$). Experimentelle Hinweise auf das Vorliegen der gauche- oder s-cis-Form neben der s-trans-Form ergaben sich aus Beobachtungen bei Umsetzungen von 1,3-Dienen zu Cycloadditionsprodukten: im allgemeinen reagieren nämlich s-cis-fixierte 1,3-Diene wesentlich schneller als Butadien-1,3 selbst [251].

Die Enthalpiedifferenz zwischen den beiden stabilen Konformeren konnten Aston et al.[56] sowie Sverdlov und Bolotina[59] auf kalorimetrischem Wege übereinstimmend zu $\Delta H = 2.3$ kcal/Mol und Reznikova et al.[60] IR-spektroskopisch zu $\Delta H = 1.7$ kcal/Mol zugunsten der s-trans-Form bestimmen. Die Potentialbarriere der inneren Rotation zwischen der s-trans-Form und dem zweiten Konformeren wurde von Aston et al.[56] kalorimetrisch unter Annahme eines zweizähligen Torsionspotentials näherungsweise zu 4.9 kcal/Mol bestimmt.

Während die Existenz der coplanaren s-trans-Form durch Elektronenbeugungs-Strukturanalysen[61], NMR-Daten[62] und genaue Analysen der Rotationsfeinstruktur von IR-Schwingungsbanden[63-66] gesichert war[67,68], konnte für das Vorliegen der

s-cis-Form kein eindeutiger Nachweis erbracht werden. Neuere NMR-spektroskopische Untersuchungen von Segre und Zetta[69] sowie Bothner-By und Koster[70] und Mikrowellen-Daten von Lide[71] deuteten darauf hin, daß die intramolekularen van-der-Waals-Abstoßungskräfte in der planaren s-cis-Form einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf das Konformerengleichgewicht ausüben. Nach Lipnick und Garbisch[46] kann heute als nahezu sicher gelten, daß Butadien als gauche/s-trans-Gleichgewicht vorliegt, wobei die beiden gauche-Rotameren einen um 2.1 kcal/Mol höheren Enthalpieinhalt als das s-trans-Rotamere haben. Der Bestimmung dieses ΔH-Wertes lag die Annahme zugrunde, daß derjenige Entropieanteil, der die "innere Unordnung" eines

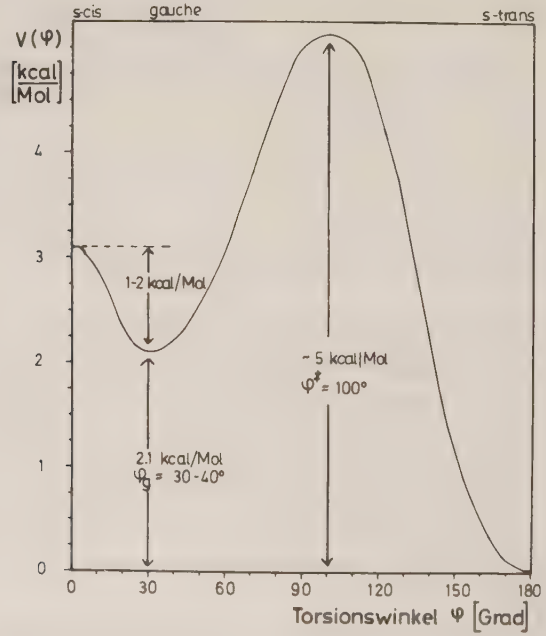


Abb. B.1: Wahrscheinliche Torsionspotentialkurve von Butadien-1,3.

einzelnen Konformeren beschreibt, für gauche- und s-trans-Konformeres gleich sei; die gauche/s-trans-Entropiedifferenz wurde also gleich dem statistischen Anteil R·ln2 = 1.38 cal/Mol/Grad gesetzt. Der Wert für den gauche-Torsionswinkel ist mit 20 - 40° nur ungenau bekannt.

Es wurden - angefangen mit einfachen Hückel-MO-Rechnungen[72] - viele Versuche unternommen, Struktur und Konformationsverhalten von Butadien mit quantenchemischen Methoden zu berechnen[73]. Die experimentellen Befunde werden erst durch die neueren ab-initio-Rechnungen von Pincelli, Cadioli und Levy[74], Radom und Pople[75] sowie Skancke und Boggs[76] richtig wiedergegeben. Sie sagen einen gauche-Torsionswinkel von 40°, einen Diederwinkel der gauche-Potentialbarriere von 100° und eine s-cis-Barriere von 1 - 2 kcal/Mol vorher.

Die aus den beobachteten und berechnten Parametern zusammengestellte wahrscheinliche Torsionspotentialkurve des Butadiens ist in Abb. B.1 dargestellt.

b) Vinylcyclopropan (Abb. A.5)

Aus den bisher durchgeführten NMR- und Elektronenbeugungs-Untersuchungen konnten noch keine definitiven Rückschlüsse auf die Zähligkeit der Torsionspotentialkurve des VCP gezogen werden. Mit Sicherheit ist lediglich bekannt, daß die s-trans-Form wie im Butadien die stabilste ist:

Lüttke und de Meijere[77] berechneten aus der Temperaturabhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstanten zwischen den beiden Protonen an den C-Atomen der Zentralbindung unter der Annahme eines s-cis/s-trans-Gleichgewichts eine Enthalpiedifferenz von 1.1 ∓ 0.2 kcal/Mol. Übereinstimmend mit diesem Wert leiteten Günther und Wendisch[78] sowie de Maré und Martin[79] aus ihren NMR-Daten eine Enthalpiedifferenz von 0.65 - 0.99 bzw. 0.80 ∓ 0.15 kcal/Mol ab, wobei die Annahme eines gauche/s-trans-Gleichgewichtes zugrunde lag.

De Meijere und Lüttke[80] konnten in einer Elektronenbeugungs-Strukturanalyse zeigen, daß ein stabiles gauche-Konformeres mit einem Torsionswinkel von 60 - 70° existiert, welches bei Raumtem-

peratur eine um ΔG^{293} = 1.1 ∓ 0.2 kcal/Mol größere freie Enthalpie als das s-trans-Konformere besitzt.

Dieses Bild vom Torsionspotential des VCP wird durch die ab-initio-Rechnungen von Hehre[81] zum Teil bestätigt, welche mit einem erweiterten Basissatz eine gauche/s-trans-Enthalpiedifferenz von 1.2 kcal/Mol, ein Potentialminimum bei einem Torsionswinkel von 60° sowie eine s-cis-Barriere von 1 kcal/Mol ergaben. Die mit einem reduzierten, zweiten Basissatz gewonnenen Ergebnisse lassen jedoch die Möglichkeit offen, daß neben den beiden enantiomeren gauche-Formen auch noch die s-cis-Form stabil ist, wonach die innere Rotation des VCPs also durch ein vierzähliges Torsionspotential zu beschreiben wäre.

Das mit einer stark vereinfachten klassisch-mechanischen Methode nach Scott und Scheraga[82] von Favini und Trovato[83] von einigen ringsubstituierten Vinylcyclopropanen, die von de Maré et al.[84] mit Hilfe des INDO-Verfahrens vorhergesagt wurden.

c) Bicyclopropyl (Abb. A.6)

In der flüssigen Phase liegt BCP als Gleichgewicht zwischen der zentrosymmetrischen s-trans-Form und der gauche-Form vor, während im kristallinen Zustand nur das s-trans-Konformere vorhanden ist. Dies geht aus einem Vergleich der Schwingungsspektren des flüssigen und kristallinen BCPs von Lüttke et al.[85] hervor und wurde durch eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse von Eraker und Rømming[86c] bestätigt.

Nach den Elektronenbeugungs-Strukturanalysen von Bastiansen, de Meijere[86] sowie Hagen, Hagen und Traetteberg[87] beträgt der Diederwinkel des gauche-Konformeren 35-40° bzw. 48.7°. Bei Raumtemperatur liegen nach HHT 47.5 % der BCP-Moleküle in der s-trans- und 52.5 % in der gauche-Form vor, was einer freien Enthalpie von ΔG = -59 cal/Mol für das Gleichgewicht s-trans ⇌ gauche entspricht.

De Meijere, Lüttke und Heinrich[88] bestimmen IR- und NMR-spektroskopisch die gauche/s-trans-Enthalpiedifferenz zu -150 bis -200 cal/Mol für obiges Gleichgewicht.

Pelissier und Labarre[89] erhielten bei semiempirischen Rechnungen nach der INDO-Näherung das gleiche Resultat wie Favini und Trovato[83] mit einer vereinfachten WHW-Methode: Beide Male wird die s-trans-Form um 200 cal/Mol stabiler vorausgesagt als die gauche-Form, während die s-cis-Potentialbarriere zu 2 - 2.5 kcal/Mol erhalten wird.

Diese rechnerischen Befunde stimmen mit den Ergebnissen der ab-initio-Rechnungen von Hehre[90] überein, bei denen sich ein gauche-Gleichgewichtswinkel von 49° und eine s-trans-Form ergibt, die um 300 cal/Mol energieärmer ist als die beiden enantiomeren gauche-Formen.

C. Untersuchungen mit dem Westheimer-Hendrickson-Wiberg-Verfahren (WHW-Verfahren)

a) Einführung

Westheimer[91], Hendrickson[92] und Wiberg[93] haben in den letzten Jahren eine empirische rechnerische Methode entwickelt, die es erlaubt, gleichzeitig Struktur und Energie eines organischen Moleküls mit hinreichender Genauigkeit vorherzusagen[36]. Dieser Versuch, energetische und strukturelle Molekülparameter mit Hilfe eines empirischen inneren Molekül-Kraftfeldes zu berechnen, war die Konsequenz des unglücklichen Umstandes, daß die experimentellen Methoden zur Struktur- und Energiebestimmung von Molekülen meist zeitraubende Meß- und Auswerteverfahren erfordern[50]. Dazu trug außerdem bei, daß die Anwendung der quantenmechanischen exakten Rechenmethoden bisher nur auf kleine Moleküle beschränkt blieb[94].

Vor allem in der Klasse der gesättigten cyclischen und acyclischen Kohlenwasserstoffe konnten auch Allinger et al.[95-97], Scott und Scheraga[98], Bixon und Lifson[99], Mc Cullough und Mc Mahon[100] sowie Kalb, Chung und Allen[101] mit dem Modell des nichtschwingenden Moleküls im gasförmigen Zustand gute Übereinstimmung mit beobachteten Molekülparametern erzielen. Zu den bevorzugt behandelten Größen gehörten hierbei Atomisierungs-, Isomerisierungs- sowie Spannungsenergien, Atomabstände und Bindungswinkel.

Allinger et al.[95-97], Abe, Jernigan und Flory[102] sowie vor allem Jacob, Thompson und Bartell[103] dehnten daraufhin die WHW-Methode auf die Untersuchung des Konformationsverhaltens von Molekülen mit gehinderter innerer Rotation aus. Dabei konnten die experimentell bestimmten Energiebarrieren, Isomerisierungsenergien und

Torsionswinkel der einzelnen Rotationsisomeren von n-Alkanen - zumindest im Trend - zufriedenstellend reproduziert werden.

Das WHW-Verfahren bietet gegenüber den experimentellen Methoden den entscheidenden Vorteil, daß die gesamte Information über das strukturelle und energetische Verhalten des Moleküls bei der inneren Rotation in einem einzigen Schritt erhalten wird. Die allgemeine Verwendbarkeit der Methode wird jedoch dadurch stark eingeschränkt, daß Erscheinungen, die sich mit der klassischen Mechanik nicht beschreiben lassen, nicht oder nur näherungsweise in die Rechnung mit einbezogen werden können[36]. Dazu gehört insbesondere die Delokalisierung von π-Elektronen und der damit verbundene Einfluß auf Molekülenergie und Molekülstruktur. Allinger et al.[33,104], Coulson und Haigh[32] sowie Gleicher[35] wandten in solchen Fällen Kombinationen von quantenmechanischen und klassisch-mechanischen Rechnungen an, die jedoch weniger zufriedenstellen konnten.

Aufgrund des reichhaltigen Erfahrungsmaterials war von vorneherein nicht anzunehmen, daß die Anwendung des WHW-Verfahrens auf die Konformationsanalyse aller Verbindungen der Abb. A.2 eine exakte Übereinstimmung mit eventuell vorhandenen experimentell ermittelten Werten ergeben würde. Doch konnte erwartet werden, daß die Berechnung der Torsionspotentialkurve ein detailliertes Bild vom Einfluß der van-der-Waals-Wechselwirkung auf das Konformationsverhalten dieser Moleküle liefern würde und daß damit ein Beitrag zur Abschätzung der Konjugation im BCl_3, VCl und Butadien geleistet werden konnte.

b) Allgemeine Beschreibung des WHW-Verfahrens

Die potentielle Gesamtenergie (Spannungsenergie) V_{ges} eines neutralen organischen Moleküls wird im WHW-Modell dargestellt als Summe der Einzelpotentiale V_1 bis V_5, von denen jedes einer bestimmten intramolekularen Wechselwirkungsart zugeordnet ist (Tab. C.1). Diese Einzelpotentiale sind jedoch nur zum Teil experimentell unterscheidbar und quantitativ erfaßbar.

$$V_{ges} = \Sigma V_1(r_{ij}) + \Sigma V_2(r_{ij}) + \Sigma V_3(\Theta_{ijk}) + \Sigma V_4(\Phi_{ijkl}) + \Sigma V_5(\vec{\mu}_{ij}, \vec{\mu}_{kl}) \qquad (1)$$

Beiträge der einzelnen Wechselwirkungen zur Gesamtenergie $V_{Gesamt}(\varphi)$

$$V_{Gesamt}(\varphi) = \Sigma V_1(r_{ij}) + \Sigma V_2(r_{ij}) + \Sigma V_3(\Theta_{ijk}) + \Sigma V_4(\Phi_{ijkl}) + \Sigma V_5(\vec{\mu}_{ij}, \vec{\mu}_{kl})$$

Art bzw. Ursache der Wechselwirkung	Potentialfunktion
van der Waals (zwischen nichtgebundenen Atomen)	$V_1(r_{ij}) = A \cdot \exp(-B \cdot r_{ij}) - C \cdot r_{ij}^{-6}$
Bindungsstreckung	$V_2(r_{ij}) = 0.5 \cdot k_r \cdot (r_{ij} - r_{ij}^0)^2 + k_r' \cdot (r_{ij} - r_{ij}^0)^4$
Winkeldeformation	$V_3(\Theta_{ijk}) = 0.5 \cdot k_\Theta \cdot (\Theta_{ijk} - \Theta_{ijk}^0)^2 + k_\Theta' \cdot (\Theta_{ijk} - \Theta_{ijk}^0)^4$
Innere Torsionsbarriere	$V_4(\Phi_{ijkl}) = 0.5 \cdot V_0 \cdot (1 + \cos 3\Phi_{ijkl})$
Dipol-Dipol-Wechselwirkung (elektrostatisch)	$V_5(\vec{\mu}_{ij}, \vec{\mu}_{kl}) = \mu_{ij} \cdot \mu_{kl} \cdot d^3 [2 \cdot \cos\vartheta_{ij} \cdot \cos\vartheta_{kl} - \sin\vartheta_{ij} \cdot \sin\vartheta_{kl} \cdot \cos\varphi]$

Tab. C.1: Aufteilung der Gesamtenergie im WHW-Modell.

Dabei ist r_{ij} der Abstand zwischen den Atomen i und j, Θ_{ijk} der von den Atomen i, j und k gebildete Winkel und Φ_{ijkl} der Diederwinkel (Torsionswinkel), der durch die Atome i, j, k und l bestimmt ist. $V_1(r_{ij})$ stellt die Wechselwirkungsenergie zwischen den nichtgebundenen Atomen i und j dar (intramolekulare van-der-Waals-Wechselwirkung), $V_2(r_{ij})$ ist die mit der Änderung der Bindungslänge r_{ij} und $V_3(\Theta_{ijk})$ die mit der Änderung des Bindungswinkels Θ_{ijk} verknüpfte Energie. $V_4(\Phi_{ijkl})$ bedeutet ein "inneres Torsionspotential" (innere Barriere), welches bei der Änderung des Torsionswinkels Φ_{ijkl}, d.h. bei der inneren Rotation des Moleküls um die Achse j-k überwunden werden muß. $V_5(\vec{\mu}_{ij}, \vec{\mu}_{kl})$ ist das elektrostatische Potential, das seine Ursache in der Wechselwirkung zwischen den beiden Dipolmomentvektoren $\vec{\mu}_{ij}$ und $\vec{\mu}_{kl}$ hat. Da die Dipol-Dipol-Wechselwirkung nur bei Molekülen mit Heteroatomen einen entscheidenden Beitrag zur Gesamtenergie V_{ges} liefert[97b], wird sie im folgenden weggelassen.

Nach (1) kann die potentielle Gesamtenergie V_{ges} eindeutig als Funktion g der Valenzkoordinaten r, Θ und Φ geschrieben werden.

$$V_{ges} = g(r, \Theta, \Phi) \qquad (2)$$

V_{ges} ist also für eine vorgegebene Molekülstruktur berechenbar, wenn die einzelnen Potentialfunktionen V_1 bis V_5 als Funktion der Valenzkoordinaten r, Θ, Φ bekannt sind. Der Betrag von V_{ges} und seine Verteilung auf die verschiedenen Wechselwirkungsarten V_1 bis V_5 hängt davon ab, welche analytische Form und welche empirischen Parameter man für diese Potentiale V_1 bis V_5 wählt. Diese Wahl des Kraftfeldes ist der entscheidende und kritische Punkt bei allen MMW-Rechnungen und soll im folgenden zunächst allgemein erläutert werden.

Wechselwirkung zwischen nichtgebundenen Atomen V_1

Die von den meisten Autoren verwendeten Potentialfunktionen für die intramolekulare van-der-Waals-Wechselwirkung haben die Form eines Buckingham-ähnlichen Potentials

$$V_1(r) = A \cdot e^{-Br} - C \cdot r^{-6} \qquad (3)$$

oder eines Lennard-Jones-Potentials

$$V_1(r) = A \cdot r^{-12} - C \cdot r^{-6} \qquad (4)$$

Beide Potentiale haben im wesentlichen den gleichen Verlauf (vgl. Abb. C.1): sie setzen sich additiv aus einem bei kleinem Abstand r überwiegenden abstoßenden Term ($A \cdot e^{-Br}$ bzw. $A \cdot r^{-12}$) und einem bei größerem r überwiegenden anziehenden Term ($-C \cdot r^{-6}$) zusammen. Die Abstoßung resultiert aus der Durchdringung der Elektronenwolken, während die Anziehung durch die London'schen Dispersionskräfte (induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung) verursacht wird.

Die Parameter A, B und C in (3) und (4) für die unterschiedlichen Atompaare können prinzipiell durch eine kraftfeld-Analyse des Schwingungsspektrums des betreffenden Moleküls nach Urey und Bradley[105] bestimmt werden, doch sind aus praktischen Gründen geeignete Potentialfunktionen auf diese Weise nicht zugänglich[106,107]. Neben den wenig erfolgreichen Versuchen, die van-der-Waals-Wechselwirkung theoretisch zu berechnen[108], wurden vereinzelt auch empirisch optimierte Potentiale verwendet[109]. Am genauesten werden bisher A, B und C experimentell aus der Abweichung realer Gase von der Idealität bestimmt[110]. Man setzt in diesem Fall also die intermolekulare mit der intramolekularen Wechselwirkung gleich[122].

Im allgemeinen wird die Energie, die von der Wechselwirkung zwischen den nichtgebundenen Atomen eines Moleküls

herrührt, durch Summierung im Ausdruck $\Sigma V_1(r_{ij})$ aus (1) über alle möglichen nichtgebundenen Abstände r_{ij} berechnet. Bei einem N-atomigen Molekül mit p chemischen Bindungen hat sich demnach die Summierung über N(N-1)/2-p Atompaare zu erstrecken.

Diese Art der Berechnung der van-der-Waals-Energie beinhaltet drei wesentliche Voraussetzungen über die Natur der nichtgebundenen Wechselwirkungen:

1) Es wird dabei angenommen, daß sich die abstoßenden und die anziehenden Kräfte in (3) und (4) additiv verhalten.
Salem[111] zeigte theoretisch, daß das Additionstheorem für die abstoßenden Kräfte dann gilt, wenn die miteinander wechselwirkenden Elektronensysteme als lokalisiert betrachtet werden können. Dies trifft für gesättigte Kohlenwasserstoffe mit sehr guter Näherung zu[112,101]. Im Gegensatz zu den theoretischen Berechnungen von Longuet-Higgins und Salem[113] über das Verhalten von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen fand Zwanzig[114], daß das Additivitätstheorem zwischen längeren Kohlenwasserstoffketten nicht gültig ist. Die Nichtadditivität wurde auch von Bade[115] und von Bade und Kirkwood[116] bestätigt.

2) Weiter wird vorausgesetzt, daß sich die Atome auch in Molekülen wie kugelförmige Gebilde verhalten. Wie Edmiston und Ruedenberg[117] durch theoretische Berechnungen an einer Reihe von kleinen organischen Molekülen zeigen konnten, darf das Wasserstoffatom als nahezu kugelförmig betrachtet werden, außer in Richtung der Bindungsachse mit anderen Atomen. Auch sind die CH-Bindungs-Polarisierbarkeiten parallel und senkrecht zur Bindungsachse nicht sehr verschieden voneinander[118]. Das Kohlenstoffatom hingegen kann nach Pauling[119] nicht als sphärisch be-

trachtet werden, denn die Orbitale der CH-Bindungen unterscheiden sich sehr stark von denen der CC-Bindungen. Außerdem haben transversale und longitudinale CC-Bindungspolarisierbarkeit sehr unterschiedliche Werte.

3) Als drittes stellt sich die Frage, wie sich die van-der-Waals-Wechselwirkung ändert, wenn sich zwischen den nicht durch chemische Bindungen verknüpften Atomen eine nennenswerte Elektronendichte befindet. Im n-Butan zum Beispiel hängt die Wechselwirkung zwischen den beiden endständigen C-Atomen vom Torsionswinkel der inneren Rotation um die zentrale CC-Bindung ab (Abb. C.2). Die Störung der Wechselwirkung nimmt kontinuierlich vom Maximalwert in der s-trans-Konformation, in der sich die beiden äußeren C-Atome nur über eine CC-Einfachbindung "sehen", auf den Minimalwert in der s-cis-Konformation ab, in der sich die beiden äußeren C-Atome direkt gegenüberstehen. Simmons und Williams[108a)] machten den (unrealistischen) Vorschlag, solche verdeckten Wechselwirkungen ganz zu vernachlässigen. Kestner und Sinanoglu[120)] zeigten, daß die induzierten Dipol-Dipol-Kräfte nicht durch die Einführung von effekten Dielektrizitätskonstanten korrigiert werden können. Gerade dieser Punkt muß sich naturgemäß besonders negativ bei der Berechnung von Torsionspotentialkurven auswirken.

Im allgemeinen hofft man, daß sich einige der zwangsläufigen systematischen Fehler gegenseitig aufheben werden, wenn man alle möglichen HH-, CH- und CC-Wechselwirkungen bei der Berechnung der van-der-Waals-Energie berücksichtigt.

Harmonische Potentialfunktionen V_2 und V_3

Für die mit der Änderung der Bindungslänge und des Bindungswinkels verbundene Energie ist bei kleinen Auslenkungen vom spannungsfreien Gleichgewichtsabstand r_o bzw. Gleichgewichtswinkel Θ_o die Gültigkeit des linearen Kraftgesetzes gut gesichert[121]. Das harmonische Potential kann für größere Auslenkungen durch einen Term vierter Ordnung erweitert werden.

$$V_2(r) = 0.5 \cdot k_r'(r-r_o)^2 + k_r'(r-r_o)^4 \qquad (5)$$

$$V_3(\Theta) = 0.5 \cdot k_\theta(\Theta-\Theta_o)^2 + k_\theta'(\Theta-\Theta_o)^4 \qquad (6)$$

k_r und k_r' sind die Kraftkonstanten der Valenzschwingungen, k_θ und k_θ' die entsprechenden Größen für die Winkeldeformationsschwingungen des betreffenden Moleküls.

k_r und k_θ sind mit zuverlässiger Genauigkeit aus den unterschiedlichen Kraftfeldanalysen der Schwingungsspektren berechenbar. Sie sind innerhalb der Klasse der gesättigten Kohlenwasserstoffe weitgehend übertragbar[123]. Die Korrekturparameter k_r' und k_θ' werden - falls man sie nicht ganz vernachlässigt - meist abgeschätzt oder empirisch optimiert.

Dauben[124] sowie Allinger et al.[95] benutzen Potentialfunktionen für die Winkeldeformation, bei denen die effektive Kraftkonstante für größere Auslenkungen kleiner wird als mit dem rein harmonischen Potential. Über die wahre Form der Funktion V_3 herrscht jedoch noch weitgehend Unklarheit.

Für die Wahl der Parameter r_o und Θ_o sind im wesentlichen zwei Alternativen gegeben:

Jacob, Thompson und Bartell[103], die ein Urey-Bradley-Kraftfeld benutzen, benötigen nur einen einzigen spannungsfreien Bindungswinkel (Tetraederwinkel 109.5°)

und je eine spannungsfreie CC- und CH-Bindungslänge von 1.54 bzw. 1.056 Å, um die experimentellen Strukturen von acyclischen Alkanen zu reproduzieren.

Die zweite Möglichkeit besteht darin, die Parameter r_o und Θ_o für jedes Molekül optimal anzupassen, so daß infolge der Wirkung des Kraftfeldes bestimmte Energie- oder Strukturparameter des Moleküls möglichst genau wiedergegeben werden.

Die Summierung in $\Sigma V_2(r_{ij})$ aus (1) erstreckt sich eindeutig über alle p Bindungen des betrachteten Moleküls. Demgegenüber führt die Summierung in $\Sigma V_3(\Theta_{ijk})$ über alle möglichen Bindungswinkel zu redundanten Koordinaten[93,125]. Im allgemeinen werden die Kraftkonstanten für den nichtredundanten Fall berechnet. Trotzdem summiert man in der Praxis besser über alle 6 Winkel pro tetraedrisches Kohlenstoffatom, um die volle Symmetrie des Kraftfeldes auf einfache Weise zu wahren. Der mit dieser Näherung begangene Fehler kann gegenüber der Unsicherheit bei der Berechnung der van-der-Waals-Energien oder der inneren Torsionsbarriere vernachlässigt werden.

Innere Torsionsbarriere V_4

Die Einführung eines inneren Torsionspotentials $V_4(\Phi_{ijkl})$ ist notwendig, weil mit den Potentialen V_1 bis V_3 allein die beobachteten Energiebarrieren der inneren Rotation von acyclischen Alkanen nur zu 10 - 50 % wiedergegeben werden[36]. So beträgt z.B. die experimentell bestimmte Barriere im Äthan ca. 3.0 kcal/Mol, während aus (1) mit V_1 bis V_3 nur ein Wert von 0.3 kcal/Mol resultiert. Die Differenz von 2.7 kcal/Mol wird deshalb einem inneren Torsionspotential zugeschrieben, das im WHW-Modell im Grunde nur einen

Korrekturterm darstellt, über dessen physikalische Realität nur wenig Genaues bekannt ist[31]. Im allgemeinen wird für alle CC-Einfachbindungen der Alkane der gleiche Wert für das innere Torsionspotential gesetzt.

Die innere Barriere $V_4(\Phi)$ kann auf zwei verschiedene Weisen interpretiert und in das Molekülkraftfeld eingeführt werden:

1) Sie kann als Eigenschaft der CC-Bindung aufgefaßt werden, unabhängig von der Art der Substituenten und unabhängig von den Valenzwinkeln der beiden C-Atome. Dann ist V_4 für jede CC-Einfachbindung eine konstante Größe und wird gemäß der dreizähligen Symmetrie des tetraedrischen Kohlenstoffatoms (Betrachtung in Richtung der CC-Drehachse) als

$$V_4(\Phi) = 1/2 \cdot V_o(1 + \cos 3\Phi) \qquad (7a)$$

angenommen. Der Torsionswinkel $\Phi = 0^o$ bezeichnet die cis-, $\Phi = 180^o$ die trans-Stellung. V_o ist die Maximalhöhe der inneren Barriere für eine CC-Einfachbindung.

2) Sie kann als diejenige Energie aufgefaßt werden, die notwendig ist, um 2 mal 3 Bindungen von der gestaffelten Form auf Deckung zu bringen. Dann ist das innere Torsionspotential abhängig von den Valenzwinkeln der beiden C-Atome, die die betrachtete Rotationsachse bilden, und wird dargestellt als

$$V_4(\Phi) = 1/9 \cdot 1/2 \cdot V_o(1 + \cos 3\Phi) \qquad (7b)$$

Der Faktor 1/9 rührt von den 9 möglichen Torsionswinkeln her, die sich um eine CC-Einfachbindung

definieren lassen. V_o hat die gleiche Bedeutung wie in (7a). Die Summe in $\Sigma V_4(\Phi_{ijkl})$ aus (1) erstreckt sich daher über alle CC-Einfachbindungen des Moleküls, und pro Bindung über 9 Torsionswinkel. Für $C(sp^3)$-$C(sp^3)$-Einfachbindungen ist der mit (7a) und (7b) berechnete Betrag für V_4 fast der gleiche.

Mc Cullough und Mc Mahon[126], Mason und Kreevoy[127] und andere Autoren[128] weichen von diesem Schema ab: sie benutzen eine sehr harte van-der-Waals-Potentialfunktion, die allein (ohne V_4) die Barriere der inneren Rotation richtig wiedergibt. Obwohl dies im Grunde der vernünftigere Weg ist, ergeben die Berechnungen unter Einschluß des inneren Torsionspotentials V_4 im allgemeinen die besseren Vorhersagen für Molekülstruktur und -energie.

c) Berechnung der minimalen Spannungsenergie

Sind die Potentialfunktionen V_1 bis V_4 und die dazugehörigen empirischen Parameter (Kraftkonstanten, Gleichgewichtsgeometrie usw.) für das zu behandelnde Molekül bestimmt, so kann man den Ausdruck für die Gesamtenergie V_{ges} explizit anschreiben, z.B.

$$V_{ges} = \sum(A\cdot e^{-Br_{ij}} - C\cdot r_{ij}^{-6}) + \sum 0.5\, k_r(r_{ij}-r_o)^2 + \sum 0.5\cdot k_\theta(\Theta_{ijk}-\Theta_o)^2 + \sum 1/9\cdot 0.5\cdot V_o(1+\cos 3\Phi_{ijkl}) \qquad (8)$$

Gesucht ist nun diejenige Konformation (Geometrie) des Moleküls, für die die Spannungsenergie V_{ges} ein absolutes oder relatives Minimum besitzt[133].

Zur Berechnung des Minimums auf der Energiehyperfläche im (3N-6)-dimensionalen Raum wurden bisher einige unterschiedliche numerische Verfahren (Methode des steilsten Abstiegs; Methode der parallelen Tangenten; Iterative Minimisierung) praktisch angewandt. Sie unterscheiden sich nur in der Art und Schnelligkeit, mit der das Minimum erreicht wird[129], nicht im Ergebnis.

Die Iterationsmethode, die in dem von uns benutzten Rechenprogramm "UTAH" von Boyd[130] verwirklicht ist, wird nachfolgend als Beispiel erläutert.

Iterative Minimisierung der Spannungsenergie nach Boyd[130]

Wir betrachten ein N-atomiges Molekül, dessen Gesamtenergie V_{ges} nach (2) als Funktion der Valenzkoordinaten r, Θ und Φ dargestellt werden kann.

Zur Berechnung des Minimums von V_{ges} werden diese inneren Koordinaten, da sie im allgemeinen redundant gewählt sind[93,125], am besten in kartesische transformiert[131,132]. V_{ges} läßt sich dann eindeutig als Funktion der 3N-6 unabhängigen kartesischen Koordinaten $X_1, X_2, \ldots, X_{3N-6}$ schreiben:

$$V_{ges} = f(X_1, X_2, \ldots, X_{3N-6}) \qquad (9)$$

Die notwendigen Bedingungen für ein Minimum von V_{ges} lauten

$$\frac{\partial f}{\partial X_i} = 0 \qquad i = 1,2,\ldots,3N-6 \qquad (10)$$

Entwickelt man f an der Stelle $(X_1^o, X_2^o, \ldots, X_{3N-6}^o)$ in eine Taylorreihe, wobei die $X_1^o, X_2^o, \ldots, X_{3N-6}^o$ eine Näherung für die Lösung der 3N-6 Bedingungsgleichungen (10) sein sollen, und bricht nach den Gliedern zweiter Ordnung ab, dann erhält man

$$f(X_1,X_2,\ldots,X_{3N-6}) = f(X_1^o,X_2^o,\ldots,X_{3N-6}^o) + \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial X_i}\right)_o (X_i-X_i^o) + \frac{1}{2} \sum_j \sum_i \left(\frac{\partial^2 f}{\partial X_i \partial X_j}\right)_o (X_i-X_i^o)(X_j-X_j^o) \qquad (11)$$

Aus (10) folgt damit ein lineares Gleichungssystem für die 3N-6 Unbekannten $X_1,X_2,\ldots,X_{3N-6}$

$$\sum_i \left(\frac{\partial^2 f}{\partial X_i \partial X_j}\right)_o (X_j-X_j^o) = -\left(\frac{\partial f}{\partial X_j}\right)_o \qquad j=1,2,\ldots,3N-6 \qquad (12)$$

Führt man die "Verbesserungen"

$$\Delta X_j = X_j - X_j^o \qquad j=1,2,\ldots,3N-6 \qquad (13)$$

ein, so folgt aus (12)

$$\sum_i \left(\frac{\partial^2 f}{\partial X_i \partial X_j}\right)_o \Delta X_j = -\left(\frac{\partial f}{\partial X_j}\right)_o \qquad j=1,2,\ldots,3N-6 \qquad (14)$$

Die aus (14) erhaltenen Verbesserungen ΔX_j werden zur Berechnung der neuen Koordinaten

$$X_j(\text{neu}) = X_j^o + \Delta X_j \qquad j = 1,2,\ldots,3N-6 \qquad (15)$$

verwendet, die ihrerseits wieder zur Berechnung von neuen Shifts in (14) eingesetzt werden. Nach einer endlichen Zahl von Iterationen ist bei Konvergenz des Verfahrens eine beliebige Genauigkeit für die gesuchten Koordinaten $X_1, X_2, \ldots, X_{3N-6}$ erreicht. Die mit diesem Koordinatensatz nach (9) bzw. (8) berechnete Energie V_{ges} stellt ein absolutes oder relatives Minimum dar.

d) Berechnung der Torsionspotentialkurve

Man kann als plausibel annehmen, daß man eine vernünftige Näherung für die wahre Torsionspotentialkurve der inneren Rotation eines Moleküls dadurch erhält, daß man das Minimum der Gesamtenergie V_{ges} mit der Nebenbedingung eines konstanten, vorgegebenen Torsionswinkels punktweise im gesamten Winkelbereich von 0 bis 360° berechnet. Dieses im Rahmen des WHW-Modells exakteste Verfahren wurde schon von Jacob, Thompson und Bartell[103] auf acyclische Alkane angewandt. Andere Autoren[92,100,98] hatten zuvor WHW-Näherungen mit weniger als 3N-5 Freiheitsgraden benutzt, bei denen bestimmte Molekülparameter während der inneren Rotation starr gehalten wurden.

Das exakte Modell setzt voraus, daß das Molekül bei der inneren Rotation dauernd im Minimum der Energiehyperfläche bleibt, wofür bisher jedoch noch keine

experimentellen Nachweise vorliegen.

Weiter stellt sich die Frage, ob die Kraftkonstanten k_r und k_θ , die für das mit kleinen Amplituden um die Gleichgewichtslagen r_o und θ_o schwingende Molekül bestimmt werden, auch für den Übergangszustand auf der Höhe der Barriere gelten.

Sovers und Karplus[128c], Monkhorst[134] und Veillard[135] konnten am Beispiel des Äthans auf theoretischem Wege zeigen, daß sich die Bindungswinkel und die Bindungslängen beim Übergang von der gestaffelten in die verdeckte Form nur um einige Zehntel Grad bzw. einige Hundertstel Angstrom ändern. Da die Winkeldeformation insbesondere bei acyclischen Kohlenwasserstoffen den Wert von 5^o nicht überschreitet, kann die Änderung der Hybridisierung und damit auch der Kraftkonstanten in guter Näherung als vernachlässigbar klein angesehen werden[95]. Das bedeutet, daß das gesamte Kraftfeld, das zur Berechnung der stabilen Gleichgewichtslagen des Moleküls verwendet wird, den gesamten Winkelbereich der Torsionspotentialkurve in erster Näherung korrekt wiedergeben kann.

Die Aufgabe in dieser Arbeit bestand also im wesentlichen darin, das Minimum der Gesamtenergie V_{ges} für einen beliebigen, vorgegebenen Torsionswinkel zu berechnen. Im folgenden Abschnitt ist die Methode der Lagrange-Multiplikatoren so beschrieben, wie sie in die Erweiterung des Rechenprogramms "UTAH" eingeführt wurde.

Energieminimisierung für einen konstanten Torsionswinkel

Wir betrachten wieder ein N-atomiges Molekül, dessen innere Rotation um die durch die Atome s und t führende Achse stattfinden soll. Der Torsionswinkel der

inneren Rotation Φ sei durch die Atome r,s,t und u bestimmt. Dann gilt, wenn mit w_{ij} der vom Atom i zum Atom j führende Vektor und mit Θ_{ijk} der von den Atomen i, j und k eingeschlossene Winkel bezeichnet wird[130]

$$\cos\Phi_{rstu} = \frac{(w_{st} \times w_{rs}) \cdot (w_{tu} \times w_{st})}{r_{rs} \cdot r_{st} \cdot \sin\Theta_{rst} \cdot r_{st} \cdot r_{tu} \cdot \sin\Theta_{stu}} \qquad (16)$$

Löst man die 3N-6 kartesischen Koordinaten X_1, $X_2,\ldots,X_{3N-6}$ in ihre x-, y- und z-Komponenten auf und definiert

$$\begin{aligned} x_i &= X_i & i &= 1,2,\ldots,N-3 \\ y_j &= X_{j+N-3} & j &= 1,2,\ldots,N-2 \\ z_k &= X_{k+2N-5} & k &= 1,2,\ldots,N-1 \end{aligned} \qquad (17)$$

so läßt sich nach (16) $\cos\Phi$ als Funktion der 12 kartesischen Koordinaten der Atome r, s, t und u ausdrücken.

$$\cos\Phi_{rstu} = h(x_r,y_r,z_r,x_s,y_s,z_s,x_t,y_t,z_t,x_u,y_u,z_u) \qquad (18)$$

Nun wählt man die Atome r,s,t und u so, daß gilt

$$\begin{aligned} x_r &= x_{N-2} & y_r &= y_{N-1} & z_r &= z_N \\ x_s &= x_{N-1} & y_s &= y_N \\ x_t &= x_N \end{aligned} \qquad (19)$$

was jederzeit leicht durch eine Umnumerierung der Atome erreicht werden kann. x_{N-2}, x_{N-1}, x_N, y_{N-1}, y_N, z_N sind die 6 redundanten Koordinaten des N-atomigen Moleküls, die definitionsgemäß von Anfang an konstant gehalten werden. Damit folgt aus (18)

$$\cos\Phi_{rstu} = h(z_s, y_t, z_t, x_u, y_u, z_u) \tag{20}$$

Soll das Minimum der potentiellen Energie V_{ges} für den konstanten Torsionswinkel φ berechnet werden, so sind die 3N-6 Variablen (aus (9) und (17)) der Funktion f

$$V_{ges} = f(x_1, x_2, \ldots, x_{N-3}, y_1, y_2, \ldots, y_{N-2}, z_1, z_2, \ldots, z_{N-1}) \tag{21}$$

nicht mehr voneinander unabhängig, sondern durch die Nebenbedingung

$$\cos\Phi_{rstu} = \varphi = \text{const.} \tag{22}$$

miteinander verknüpft. Neben den 3N-6 Bedingungsgleichungen für die 3N-6 Unbekannten (Variablen) x_i, y_j, z_k

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = \frac{\partial f}{\partial y_j} = \frac{\partial f}{\partial z_k} = 0 \qquad \begin{matrix} i = 1,2,\ldots,N-3 \\ j = 1,2,\ldots,N-2 \\ k = 1,2,\ldots,N-1 \end{matrix} \tag{23}$$

gilt also zusätzlich noch die Gleichung

$$\cos\Phi_{rstu} - \varphi = 0 \tag{24}$$

oder

$$\Psi(z_s,y_t,z_t,x_u,y_u,z_u) = 0 \tag{25}$$

wenn

$$\cos\phi_{rstu} - \varphi = \psi \tag{26}$$

gesetzt wird. Die Lösung für die Unbekannten x_1, $x_2,\ldots,x_{N-3}$, $y_1,y_2,\ldots,y_{N-3},z_1,z_2,\ldots,z_{N-1}$ erhält man nun durch die Berechnung der 3N-6 partiellen Ableitungen von f in (23) unter Berücksichtigung der funktionellen Abhängigkeit der Gleichung (25). Die Anwendung der Kettenregel für die partiellen Ableitungen nach z_s,y_t,z_t,x_u,y_u,z_u ergibt sehr komplizierte Ausdrücke und führt zu formalen Schwierigkeiten. Diese werden mit der Methode der Lagrange-Multiplikatoren[136] auf elegante Weise umgangen:

Man führt den zunächst noch unbestimmten Multiplikator λ ein und betrachtet die folgende Funktion F der 3N-5 Variablen $x_1,x_2,\ldots,x_{N-3},y_1,y_2,\ldots,y_{N-2},z_1,z_2,\ldots,z_{N-1},\lambda$

$$F = f(x_1,x_2,\ldots,x_{N-3},y_1,y_2,\ldots,y_{N-2},z_1,z_2,\ldots,z_{N-1}) + \lambda\Psi(z_s,y_t,z_t,x_u,y_u,z_u) \tag{27}$$

Es gelten dann die 3N-5 Bedingungsgleichungen (28) für die 3N-5 Unbekannten $x_1,x_2,\ldots,x_{N-3},y_1,y_2,\ldots,y_{N-2},z_1,z_2,\ldots,z_{N-1}$,

$$\frac{\partial F}{\partial x_i} = \frac{\partial F}{\partial y_j} = \frac{\partial F}{\partial z_k} = 0 \qquad \begin{matrix} i=1,2,\ldots,N-3 \\ j=1,2,\ldots,N-2 \\ k=1,2,\ldots,N-1 \end{matrix} \tag{28}$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = 0$$

Aus (27) und (28) folgt

$$\frac{\partial F}{\partial x_i} = \frac{\partial f}{\partial x_i} = 0 \qquad i=1,2,\ldots,N-3 \quad i\neq u$$

$$\frac{\partial F}{\partial y_j} = \frac{\partial f}{\partial y_j} = 0 \qquad j=1,2,\ldots,N-2 \quad j\neq t,u$$

$$\frac{\partial F}{\partial z_k} = \frac{\partial f}{\partial z_k} = 0 \qquad k=1,2,\ldots,N-1 \quad k\neq s,t,u$$

$$\frac{\partial F}{\partial x_i} = \frac{\partial f}{\partial x_i} + \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} = 0 \qquad i=u \qquad (29)$$

$$\frac{\partial F}{\partial y_j} = \frac{\partial f}{\partial y_j} + \frac{\partial \Psi}{\partial y_j} = 0 \qquad j=t,u$$

$$\frac{\partial F}{\partial z_k} = \frac{\partial f}{\partial z_k} + \frac{\partial \Psi}{\partial z_k} = 0 \qquad k=s,t,u$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = \Psi = 0$$

Die partiellen Ableitungen der Funktion werden näherungsweise berechnet, indem man Ψ an der Stelle $(z_s^o, y_t^o, z_t^o, x_u^o, y_u^o, z_u^o)$ in eine Taylorreihe entwickelt und nach den Gliedern erster Ordnung abbricht.

$$\Psi = \Psi(z_s^o, y_t^o, z_t^o, x_u^o, y_u^o, z_u^o) +$$

$$\sum_{i=u} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x_i}\right)_o (x_i - x_i^o) + \sum_{j=t,u} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial y_j}\right)_o (y_j - y_j^o) + \qquad (30)$$

$$\cdot \sum_{k=s,t,u} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial z_k}\right)_o (z_k - z_k^o)$$

Damit ergibt sich

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x_i} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x_i}\right)_o \qquad i=u$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial y_j} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial y_j}\right)_o \qquad j=t,u \qquad (31)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial z_k} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial z_k}\right)_o \qquad k=s,t,u$$

Analog (11) entwickelt man die Funktion f der Gleichung (21) in eine Taylorreihe. Bricht man nach den quadratischen Gliedern ab und benutzt die Abkürzungen

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)_o = f'_x \qquad \left(\frac{\partial f}{\partial y_j}\right)_o = f'_y \qquad \left(\frac{\partial f}{\partial z_k}\right)_o = f'_z$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_i}\right)_o = f''_{xx} \qquad \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial y_j}\right)_o = f''_{xy} \qquad \text{usw.} \qquad (32)$$

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial x_i}\right)_o = \Psi'_x \qquad \text{usw.}$$

so resultiert

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = f'_x + \sum_i f''_{xx}(x_i - x_i^o) + \sum_j f''_{xy}(y_j - y_j^o) + \sum_k f''_{xz}(z_k - z_k^o) \qquad i=1,2,\ldots,N-3$$

$$\frac{\partial f}{\partial y_j} = f'_y + \sum_i f''_{yx}(x_i - x_i^o) + \sum_j f''_{yy}(y_j - y_j^o) + \sum_k f''_{yz}(z_k - z_k^o) \qquad j=1,2,\ldots,N-2 \qquad (33)$$

$$\frac{\partial f}{\partial z_k} = f'_z + \sum_i f''_{zx}(x_i - x_i^o) + \sum_j f''_{zy}(y_j - y_j^o) + \sum_k f''_{zz}(z_k - z_k^o) \qquad k=1,2,\ldots,N-1$$

Bezeichnet man mit

$$\begin{aligned} \Delta x_i &= x_i - x_i^\circ & i &= 1,2,\ldots,N-3 \\ \Delta y_j &= y_j - y_j^\circ & j &= 1,2,\ldots,N-2 \\ \Delta z_k &= z_k - z_k^\circ & k &= 1,2,\ldots,N-1 \end{aligned} \qquad (34)$$

die Verbesserungen der kartesischen Koordinaten und setzt dann (30), (31) und (33) in (29) ein, so erhält man das in den $3N-5$ Unbekannten $\Delta x_1, \Delta x_2, \ldots, \Delta x_{N-3}$, $\Delta y_1, \Delta y_2, \ldots, \Delta y_{N-2}, \Delta z_1, \Delta z_2, \ldots, \Delta z_{N-1}, \lambda$ lineare Gleichungssystem (35).

$$\begin{aligned}
\Sigma f''_{xx}\,\Delta x_i + \Sigma f''_{xy}\,\Delta y_j + \Sigma f''_{xz}\,\Delta z_k + 0\cdot\lambda &= -f'_x \\
\Sigma f''_{yx}\,\Delta x_i + \Sigma f''_{yy}\,\Delta y_j + \Sigma f''_{yz}\,\Delta z_k + 0\cdot\lambda &= -f'_y \\
\Sigma f''_{zx}\,\Delta x_i + \Sigma f''_{zy}\,\Delta y_j + \Sigma f''_{zz}\,\Delta z_k + 0\cdot\lambda &= -f'_z \\
\Sigma f''_{xx}\,\Delta x_i + \Sigma f''_{xy}\,\Delta y_j + \Sigma f''_{xz}\,\Delta z_k + \psi'_x\lambda &= -f'_x \\
\Sigma f''_{yx}\,\Delta x_i + \Sigma f''_{yy}\,\Delta y_j + \Sigma f''_{yz}\,\Delta z_k + \psi'_y\lambda &= -f'_y \\
\Sigma f''_{zx}\,\Delta x_i + \Sigma f''_{zy}\,\Delta y_j + \Sigma f''_{zz}\,\Delta z_k + \psi'_z\lambda &= -f'_z \\
\Sigma \psi'_x\,\Delta x_i + \Sigma \psi'_y\,\Delta y_j + \Sigma \psi'_z\,\Delta z_k + 0\cdot\lambda &= -\psi(z_s^\circ, y_t^\circ, z_t^\circ, x_u^\circ, y_u^\circ, z_u^\circ)
\end{aligned} \qquad (35)$$

$i=1,2,\ldots,N-3$
$j=1,2,\ldots,N-2$
$k=1,2,\ldots,N-1$
$i\neq u$
$j\neq t,u$
$k\neq s,t,u$

$i=u$
$j=t,u$
$k=s,t,u$

Die daraus gewonnene Lösung wird analog (15) zur Berechnung der neuen, verbesserten Koordinaten verwendet.

Durch eine entsprechend große Zahl von Iterationen wird bei Konvergenz des Verfahrens der Torsionswinkel Φ_{rstu} dem gewünschten Wert φ beliebig genau angenähert. Die mit dem endgültigen Koordinatensatz x_i, y_j, z_k nach Gleichung (21) berechnete Energie V_{ges} stellt für den Torsionswinkel $\Phi_{rstu} = \varphi$ ein absolutes oder relatives Minimum dar.

e) Wahl des benutzten Kraftfeldes

Die Potentialfunktionen V_1 bis V_4 und die dazugehörigen empirischen Molekülparameter (Kraftkonstanten, Gleichgewichtsgeometrien usw.) konnten teils aus anderen Arbeiten entnommen werden[92,95-97], teils mußten sie für das jeweilige Problem durch Probieren optimiert werden. Bei der Wahl des Kraftfeldes wurde in erster Linie Wert darauf gelegt, die relative Höhe der Rotationsbarrieren und die Energiedifferenzen zwischen den Rotameren möglichst genau wiederzugeben. Dies führte zwangsläufig dazu, daß die absoluten Werte der Spannungsenergie V_{ges}, die Änderung der Geometrie der Moleküle bei der inneren Rotation und die Schwingungsfrequenzen nicht immer signifikant sein können[154]. Deshalb werden diese Werte im folgenden nicht besonders erwähnt.

Wechselwirkung zwischen nichtgebundenen Atomen

In zahlreichen Testrechnungen mit verschiedenen van-der-Waals-Potentialen[137] konnte festgestellt werden, daß die relativ beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten dann zu erzielen war, wenn die von Hendrickson[92a-c] eingeführten Buckingham-Potentiale (3) mit den Parametern A, B und C aus Tab. C.2 verwendet wurden. r_{min}

bedeutet den Abstand, für den die Energie V_1 das Minimum V_{min} annimmt. Die in Abb. C.1 und Tab. C.2 erläuterten Potentiale wurden bei allen behandelten Molekülen verwendet.

Die gesamte Wechselwirkungsenergie V_1 berechnete man jeweils durch Summierung über alle nichtgebundenen Atompaare.

	A	B	C	r_{min}[A]	V_{min} [kcal/Mol]
H-H	10 000	4.6	49.2	2.48	-0.100
C-H	12 900	4.12	125.0	2.76	-0.133
C-C	16 600	3.63	325.0	3.17	-0.153

Tab. C.2: Hendrickson-Potentiale der nichtgebundenen Wechselwirkung (vgl. Abb. C.1).

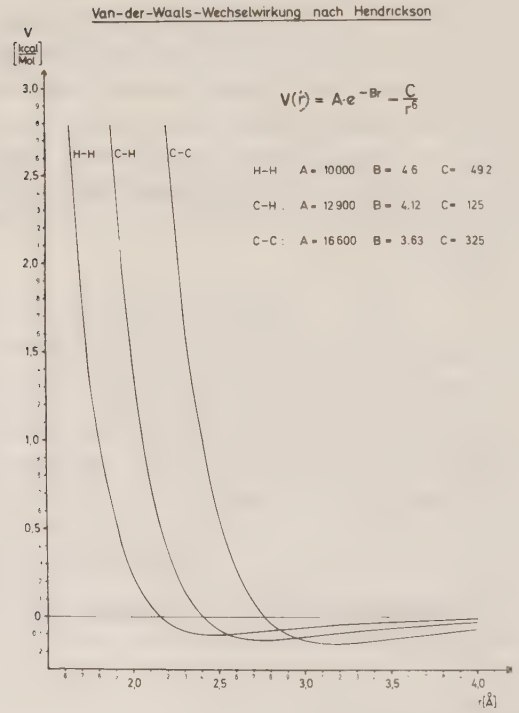


Abb. C.1: Hendrickson-Potentiale der nichtgebundenen Wechselwirkung (vgl. Tab. C.2).

Energie der Bindungsstreckung

Zur Berechnung der mit der Änderung der Bindungslänge verbundenen Energie V_2 diente Gleichung (5), wobei in allen Fällen $k_r' = 0$ gesetzt wurde. k_r' zu vernachlässigen, war gerechtfertigt, weil beispielsweise der Unterschied in der Länge der CC-Zentralbindung zwischen der spannungsfreien gauche- und der stark gespannten s-cis-Form von 1,1'-Dimethyl-BCP der WHW-Rechnung zufolge nur 0.01 Å betrug.

Die von Snyder und Schachtschneider[123] in einer umfassenden Valenzkraftfeld-Analyse bestimmten Kraftkonstanten von gesättigten Kohlenwasserstoffen wurden auf alle Strukturelemente von Alkanen (z.B. Methylgruppen in Cyclopropanderivaten) angewandt[138-140]

$$k_r^{C-H} = 4.55 \text{ mdyn/Å}$$

$$k_r^{C-C} = 4.60 \text{ mdyn/Å}$$

Da die Kraftkonstanten der CC- und CH-Valenzschwingungen für die einzelnen Cyclopropanderivate (BCP, VCP usw.) nicht direkt bekannt sind, wurden die von Cyvin[141-143] berechneten Werte des Cyclopropans

$$k_r^{C-C} = 4.221 \text{ mdyn/Å}$$

$$k_r^{C-H} = 5.698 \text{ mdyn/Å}$$

auf alle anderen Dreiringverbindungen übertragen.

Die Kraftkonstante der Doppelbindung des VCPs wurde gleich derjenigen des Butadiens[144] zu

$$k_r^{C=C} = 8.9 \text{ mdyn/Å}$$

gesetzt, während man bei isolierten Doppelbindungen (Vinylisopropyl) nach Herzberg[139] mit einem Wert von

$$k_r^{C=C} = 9.6 \text{ mdyn/Å}$$

rechnete[145]. Die Gleichgewichtsabstände r_o des spannungsfreien Molekülzustandes wurden einzeln für jedes Molekül so angenähert, daß sich r_o unter der Wirkung des gesamten Kraftfeldes zur wirklichen, meßbaren Bindungslänge r aufweitete. So ergaben sich zum Beispiel aus den natürlichen Werten $r_o^{C-C} = 1.515 - 1.525$ bzw. $r_o^{C-H} = 1.078 - 1.084$ der acyclischen Alkane die optimierten Werte $r^{C-C} = 1.534 - 1.546$ bzw. $r^{C-H} = 1.093 - 1.101$. Dieser Befund zeigt auch deutlich, wie stark der Einfluß der van-der-Waals-Wechselwirkung auf die Bindungslängen ist[146,147].

Energie der Winkeldeformation

Die Energie der Winkeldeformation V_β wurde in allen Fällen mit der Gleichung (6) berechnet, wobei man die Summierung über alle Winkel, auch die redundanten, erstreckte.

Die Kraftkonstanten für die gesättigten acyclischen Kohlenwasserstoffe entnahm man der Arbeit von Snyder und Schachtschneider[123]

$$k_\theta^{CCC} = 0.90 \text{ mdyn Å/rad}^2$$
$$k_\theta^{CCH} = 0.67 \text{ mdyn Å/rad}^2$$
$$k_\theta^{HCH} = 0.67 \text{ mdyn Å/rad}^2$$

und die Cyclopropan-Werte von Cyvin[141-143]

$$k_\theta^{CCH} = 0.725 \text{ mdyn Å/rad}^2$$
$$k_\theta^{HCH} = 0.615 \text{ mdyn Å/rad}^2$$

wurden wieder auf die anderen Cyclopropanderivate übertragen. Das Kohlenstoffgerüst des Cyclopropanringes wurde, ähnlich wie bei Jacob, Thompson und Bartell[103], praktisch als starr betrachtet. Man setzte dazu

$$k_\theta^{CCC} = 10 \text{ mdyn}\cdot\text{Å/rad}^2$$

Die Korrektur-Kraftkonstante k'_θ in (6) wurde empirisch ermittelt, wobei die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten der entsprechenden Moleküle mit Werten zwischen 1000 und 10 000 erzielt werden konnte. Alle natürlichen Bindungswinkel der acyclischen Alkane wurden unabhängig von der Art der Substitution als Tetraederwinkel zu 109.47° idealisiert[148-150], während man die drei Winkel um doppelt gebundene Kohlenstoffatome zu 120° annahm. Die natürlichen Bindungswinkel der Cyclopropanderivate wurden empirisch so angeglichen, daß nach der Optimierung die Moleküle die gewünschte Geometrie aufwiesen (vgl. Tab. C.3).

Innere Torsionsbarriere

Für das innere Torsionspotential V_4 wurde, falls es bei der Optimierung in das Kraftfeld mit einbezogen wurde, bei allen Molekülen ein Maximalwert pro CC-Einfachbindung von V_o = 2.7 kcal/Mol in (7) gewählt[92, 93, 103].

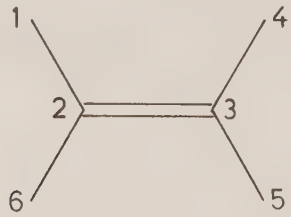
Bei den Molekülen, bei denen die Achse der inneren Rotation durch einen Cyclopropan-Kohlenstoff verläuft (BCP, Methylcyclopropan, Isopropylcyclopropan usw.) trat das Problem auf, ob man die innere Torsionsbarriere V_4
1) als eine Eigenschaft der zentralen CC-Bindung oder
2) als die Energie betrachten soll, die notwendig ist, um die anliegenden Bindungen von der gestaffelten Form auf [illegible] zu bringen (vgl. Abschn. B).

Bei allen behandelten Molekülen wurde Fall 1) angewandt, V_4 also nach Gleichung (7a) berechnet. Beim BCP wurden beide Möglichkeiten untersucht.

Der Formalismus, der Einfachbindung zwischen den Cyclopropyl- und einen zweiten Rest ein dreizähliges inneres Torsionspotential zuzuschreiben, ist insofern berechtigt, als die Orbitale des Cyclopropan-Kohlenstoffs der CC-Zentralbindung sterisch nicht sehr weit entfernt vom sp^3-Typ des Kohlenstoffs im Äthan sind. Trotzdem bleibt das innere Torsionspotential nach Betrag, Form und Zähligkeit nur eine formale Rechenhilfe.

Weitere Nebenbedingungen

Da mit unserer augenblicklichen Version des Rechenprogramms "UTAH" nur eine einzige Nebenbedingung (Torsionswinkel = const.) berücksichtigt werden kann, muß bei der Behandlung von Molekülen mit einer oder mehreren Doppelbindungen das Kraftfeld durch weitere Potentialfunktionen erweitert werden:



Um die Atome 1 bis 6 (siehe Skizze), welche eine Äthyleneinheit innerhalb eines Moleküls darstellen sollen, "künstlich" in einer Ebene zu halten, führte man folgende 6 Terme ein:

$$V_6(\delta_{ijkl}) = 0.5 \cdot k_\delta \cdot \delta^2_{ijkl} \qquad i,j,k,l = 1,2,6,4;\ 1,2,6,5;\ 4,3,5,1;\ 4,3,5,6;$$

$$V_4(\Phi_{1235}) = V_4(\Phi_{6234}) = 0.5 \cdot V_o \cdot (1+\cos 3\Phi) \qquad (36)$$

Das Potential V_6 beschreibt die Energieänderung bei der Schwingung des Atoms 1 aus der von den Atomen i, j und k gebildeten Ebene heraus. δ_{ijkl} ist der Winkel, den der Vektor r_{kl} mit der besagten Ebene bildet; k_δ ist die entsprechende Kraftkonstante der Out-of-plane-Schwingung.

V_o wurde zu 20 kcal/Mol gewählt[151,152], und k_δ lag zwischen 2 und 10 mdyn Å/rad^2 [153].

Die oben genannten 6 Terme (36) wurden zum ursprünglichen Kraftfeld addiert[155]. Durch diese Maßnahmne bleibt es den Atomen 1 bis 6 weiterhin möglich, aus der Ebene der Äthyleneinheit herauszuschwingen.

f) Ausführung der Berechnungen

Zur Berechnung des Minimums der Spannungsenergie mit konstantem Torsionswinkel nach dem Lagrange-Multiplikatorenverfahren (Abschn. d) wurde ein Rechenprogramm in Fortran geschrieben. Als Grundlage diente das Programm "UTAH" von Boyd[130], das entsprechend abgeändert und erweitert wurde.

Die kartesischen Startkoordinaten berechnete man mit einem Transformationsprogramm aus den Valenzkoordinaten, wobei in fast allen Fällen die trans-Konformation des Moleküls ($\varphi = 180^\circ$) verwendet wurde. Wenn mit dieser Startgeometrie keine Konvergenz der Iteration erreicht werden konnte, wurden mit anderen Molekülkonformationen weitere Konvergenzversuche unternommen.

Zur Steuerung der automatischen Berechnung der einzelnen Punkte der Torsionspotentialkurve werden als Eingabedaten der Anfangstorsionswinkel, die Schrittweite $\Delta\varphi$ und die Zahl der Änderungen des Torsionswinkels, d.h. die Anzahl der zu berechnenden Punkte verlangt. Ist die Iteration für den Torsionswinkel φ beendet, dann wird das Molekül vor der neuen Iteration mit dem Torsionswinkel $\varphi+\Delta\varphi$ um die Achse der inneren Rotation auf den Winkel $\varphi+\Delta\varphi$ gedreht, wobei die übrige Geometrie des Moleküls starr gehalten wird. Die zu dieser Konformation mit dem richtigen Torsionswinkel $\varphi+\Delta\varphi$ gehörenden Koordinaten werden dann als Startwerte für die Iteration mit dem Soll-Torsionswinkel $\varphi+\Delta\varphi$ benutzt.

Dieses Verfahren verringerte die Zahl der Iterationszyklen bei konstantem RMS-Fehler auf die Hälfte gegenüber dem zuerst angewandten, bei dem die Endkoordinaten für den Torsionswinkel φ als Startkoordinaten für die Iteration mit dem Torsionswinkel $\varphi+\Delta\varphi$ verwendet wurden. Für eine mittlere quadratische Abweichung kleiner als 10^{-4} Å waren z.B. beim n-Butan ca. 3 Zyklen notwendig. Bei stärker gespannten Molekülen konnte die Zahl der Iterationen pro Punkt dagegen auf über 10 ansteigen.

Die optimale Schrittweite $\Delta\varphi$ für die Änderung des Torsionswinkels ergab sich als Kompromiß zwischen Rechenzeit und den Abständen der einzelnen Punkte der Torsionspotentialkurve zu 3°; größere Werte als 5° waren wegen zu häufig auftretender Divergenzen nicht vorteilhaft. Konvergenzschwierigkeiten traten auch bei Molekülen mit größerer Spannungsenergie und bei steilem Anstieg oder Abfall der Energie innerhalb eines kleinen Winkelbereichs der Torsionspotentialkurve auf. Hier wurden die Verbesserungen $\Delta x_i, \Delta y_j, \Delta z_k$ durch Multiplikation mit einem Dämpfungsfaktor, dessen Wert zwischen 0.1 und 1.0 lag, verkleinert.

Die Rechenzeit stieg etwa linear mit der Zahl der Wechselwirkungen im Molekül an und betrug z.B. für n-Butan (124 Wechselwirkungen) 15 min bei 60 verschiedenen Torsionswinkeln und einem RMS-Fehler kleiner als 10^{-4} Å.

Von der Genauigkeit der partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial \cos\Phi_{rstu}}{\partial x_i}; \quad \frac{\partial \cos\Phi_{rstu}}{\partial y_j}; \quad \frac{\partial \cos\Phi_{rstu}}{\partial z_k} \qquad \begin{matrix} i=u \\ j=t,u \\ k=s,t,u \end{matrix}$$

die in der Koeffizientenmatrix des liearen Gleichungssystems (35) auftreten, hängt die Genauigkeit ab, mit der der Torsionswinkel Φ_{rstu} an den Sollwert Φ bei der Iteration angeglichen wird. Die Berechnung der obigen Ableitungen wurde teils analytisch, teils numerisch vorgenommen. Bei einem RMS-Fehler kleiner als 10^{-4} Å war damit die Abweichung des wirklichen Torsionswinkels Φ_{rstu} vom gewünschten Wert kleiner als 0.001 Grad.

Die einzelnen Minima der Torsionspotentialkurve konnten mit dem ursprünglichen Programm "UTAH" (Optimierung ohne Nebenbedingungen) innerhalb der durch die Rundungsfehler verursachten Grenzen exakt reproduziert werden. Auch bei veränderten Startkoordinaten oder umgekehrtem Richtungssinn für die Änderung von Φ traten keine Widersprüche auf[129].

Alle Rechnungen wurden auf der Univac 1108 Rechenanlage der Gesellschaft für wissenschaftliche Datenverarbeitung, Göttingen, durchgeführt.

g) Ergebnisse

Die mit dem WHW-Modell und dem im Abschnitt e) beschriebenen Kraftfeld erhaltenen Torsionspotentialkurven sind in den Abb. C.3 bis C.12 dargestellt; in den Tabellen C.4 bis C.7 sind die Zahlwerte der wichtigsten Molekülparameter (Energiebarrieren, Isomerisierungsenergien, Gleichgewichts-Torsionswinkel usw.) näher erläutert und den beobachteten Werten und den Ergebnissen aus den WHW-Rechnungen anderer Autoren - soweit vorhanden - gegenübergestellt.

Die Achse der inneren Rotation wird bei allen behandelten Molekülen durch eine formale CC-Einfachbindung gebildet. Die Definition des Diederwinkels der inneren Rotation der einzelnen Moleküle ist aus Abb. C.2 ersichtlich. Bei allen Verbindungen ist die trans-Konformation mit $\varphi = 180^{\circ}$ und die cis-Konformation mit $\varphi = 0^{\circ}$ festgelegt. Diese Definition gilt für die gesamte vorliegende Arbeit.

Die angegebenen Energien sind die direkt nach Gleichung (1) berechneten Werte. Es wurde keine Korrektur der Isomerisierungsenergien und der Energiebarrieren auf den absoluten Nullpunkt (0°K) vorgenommen. Auch die Nullpunktsenergien der einzelnen stabilen Rotameren wurden nicht berücksichtigt[103]. (Zur kritischen Diskussion über die umstrittene Korrektur von Isomerisierungsenergien siehe bei Allen[156] sowie Pitzer und Catalano[157]).

Doppelbindung und Cyclopropanring betrachtete man - wie in Abschnitt e) beschrieben - als weitgehend starr.

Die berechneten Molekülgeometrien der jeweiligen s-trans-Konformation ($\varphi = 180^{\circ}$) sind in Tab. C.3 aufgeführt. Da die Änderung der Molekülgeometrie bei der inneren Rotation aufgrund des verhältnismäßig unsicheren Kraftfeldes vor allem der Cyclopropyl- und Vinylderivate nur wenig signifikant sein dürfte, wird sie im weiteren Verlauf nicht näher besprochen.

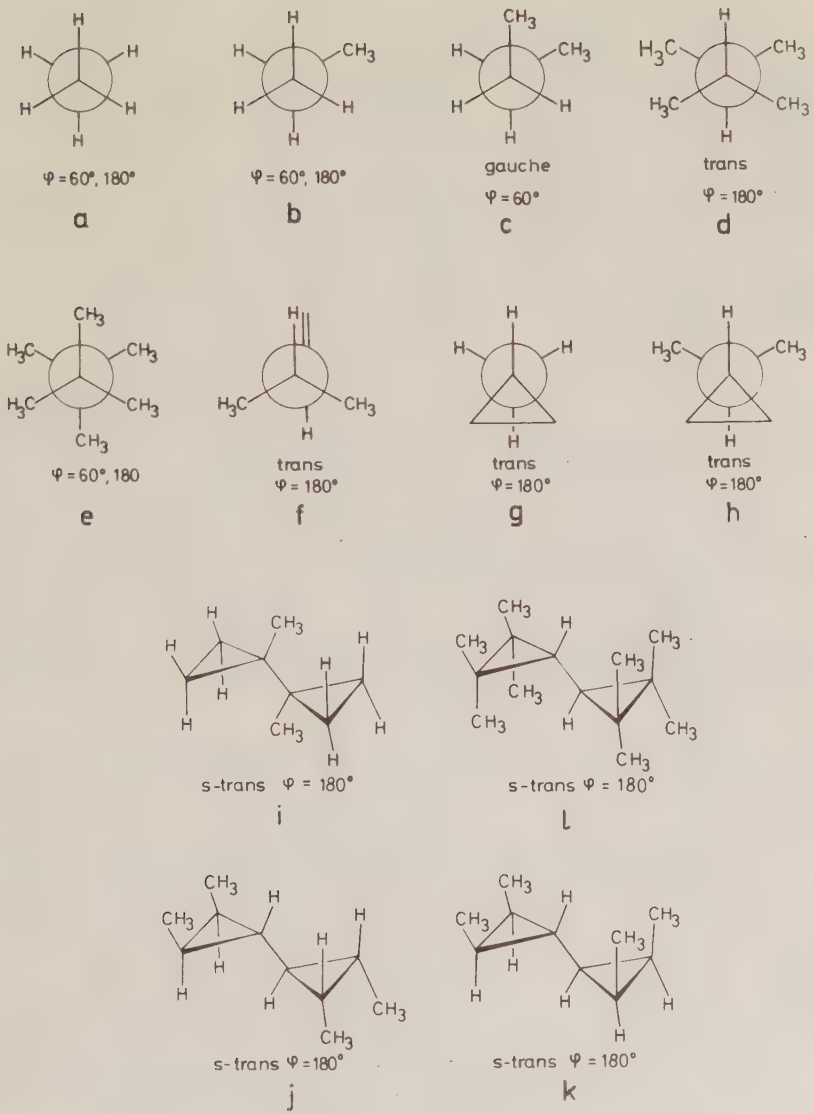


Abb. C.2: Zur Definition des Diederwinkels der inneren Rotation. a: Äthan; b: Propan; c: n-Butan; d: Diisopropyl; e Hexamethyläthan; f: Vinylisopropyl; g: Methylcyclopropan; h: Isopropylcyclopropan; i: 1,1'-Dimethyl-BCP; j: trans,trans-2,3,2',3'-Tetramethyl-BCP; k: cis,trans-2,3,2',3'-Tetramethyl-BCP; l: Oktamethyl-BCP

	r_{CC}	r_{CH}	∢CCC	∢CCH	∢HCH	Lit.
Äthan	1.546	1.097	—	109.0	109.9	156
Propan	1.545	1.101	109.4	109.0	110.3	159
n-Butan	1.545	1.097 -1.100	109.3	109.0	110.3	160
Diiso-propyl	1.544	1.095 -1.103	110.0	109.5	109.4	179
Hexa-methyl-äthan	1.56 zentral 1.546 außen	1.099	110.9		109.5	
BCP	r_{CC}(Ring)=1.517 r_{CC}(zentral)=1.517 r_{CH}=1.094 ∢HCH=117.3 ∢123=115.2 ∢523=120.5 ∢11,5,2=116.8					86,87
VCP	r_{CC}(Ring)=r_{CC}(zentral)=1.51 $r_{C=C}$ = 1.334 r_{CH}=1.099 ∢C=CH = 119.7 ∢523 = 118.7 ∢CC=C = 123.8					66
Butadien	$r_{C=C}$ = 1.34 r_{CC}=1.467 r_{CH}=1.094 ∢C=CC = 123.2 ∢C=CH = 119.5 ∢HCH = 121.0 ∢HCC = 117.3					61c, 66 184
Vinyliso-propyl	r_{CC}(zentral) = 1.540 r_{CC}(außen)=1.546 $r_{C=C}$ = 1.34 r_{CH}=1.096 - 1.099 ∢CC=C = 120.4 ∢CCC = 109.5 ∢HCH (Doppelbdg.) = 119.8 ∢H-C=C = 120.4					
Isopro-pylcyclo-propan	r_{CC}(Ring) = 1.519 r_{CC}(zentral) = 1.539 r_{CC}(außen) = 1.547 r_{CH}=1.094 ∢123 = 113.7 ∢234 = 109.5 ∢HCH(Ring) = 117.4 ∢HCH(Methyl)=110.0					

Tab. C.3 (Forts. nächste Seite)

	Tab. C.3 (Forts.)	Lit.
Methylcyclopropan	r_{CC}(Ring) = 1.519 r_{CC}(zentral) = 1.54 r_{CH}(Ring) = 1.093 r_{CH}(Methyl) = 1.099 ∢123 = 113.7 ∢CCH(Methyl) = 109.6 ∢HCH(Ring) = 124.2	142
1,1'-Dimethyl-BCP	r_{CC}(Ring) = 1.516 r_{CC} zentral) = 1.534 r_{CC}(Methyl) = 1.535 r_{CH}=1.095 ∢123=114.6 ∢325 = 120.2 ∢HCH(Methyl)=109.5 ∢HCH(Ring)=117.1 spannungsfreier Gleichgewichtszustand wie BCP	
Tetramethyl- und Oktamethyl-BCP	r_{CC}(Ring) = 1.519 r_{CC}(zentral) = 1.526 r_{CC}(Methyl) = 1.544 r_{CH} = 1.095-1.098 ∢123=113.7 ∢325=119.7 ∢259=117.3 spannungsfreier Gleichgewichtszustand wie BCP	

Tab. C.3: Berechnete Molekülgeometrien. Abstände in [Å], Winkel in [Grad]. Zur Definition der Atomnumerierungen siehe Abb. D.5.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Änderung der Atomabstände - insbesondere diejenige der CC-Zentralbindung - und der Bindungswinkel kleiner vorausgesagt werden als mit den Kraftfeldern der anderen WHW-Autoren (vgl. Zitate in Tab. C.6 und C.7). Experimentelle Vergleichsdaten liegen jedoch zum augenblicklichen Zeitpunkt noch nicht vor.

Soweit es sinnvoll und praktisch durchführbar war, wurde die Torsionspotentialkurve sowohl mit als auch ohne innere Torsionsbarriere V_4 berechnet. Die Ergebnisse sind im folgenden, nach verwandten Molekülen geordnet, besprochen.

Äthan (Abb. C.3), Propan (Abb. C.3), n-Butan (Abb. C.4), Diisopropyl (Abb. C.5)

Die Berechnung der Torsionspotentialkurven dieser acyclischen Kohlenwasserstoffe wurde vor allem mit der Absicht durchgeführt, die Leistungsfähigkeit und die Mängel des verwendeten Kraftfeldes darzulegen.

I. Optimierung mit innerer Torsionsbarriere V_4 (Tab. C.6).

Die Energiebarrieren werden beim Äthan (definitionsgemäß) korrekt, beim Propan 10 % und beim n-Butan 20 % zu klein vorausgesagt, während die Rechnung die beiden Barrieren des Diisopropyls etwa um 15 % größer als die beobachteten Werte liefert. Der berechnete gauche-Torsionswinkel des n-Butans von 62° stimmt mit den beobachteten und denjenigen aus anderen WHW-Rechnungen gut überein. Die gauche/trans-Isomerisierungsenergie von n-Butan wird zu 0.0 kcal/Mol vorhergesagt. Verglichen mit dem experimentellen Wert von 0.6 - 0.7 kcal/Mol ist die Übereinstimmung nicht

befriedigend, jedoch muß bei einem Vergleich berücksichtigt werden, daß die berechneten Konformationsenergien nicht korrigiert sind. Beim Diisopropyl hingegen wird die Isomerisierungsenergie zwischen der gauche- und der anti-Form mit dem WHW-Modell korrekt wiedergegeben: dem berechneten Wert von 50 cal/Mol zugunsten der anti-Form steht ein experimenteller von 0 - 100 cal/Mol gegenüber.

II. Optimierung ohne innere Torsionsbarriere V_4 (Tab. C.4 und C.5).

Zur Beurteilung der mit den Potentialen V_1 bis V_3 ohne innere Barriere V_4 optimierten Torsionspotentialkurven von Äthan, Propan und n-Butan sei auf die Abbildungen und die Tabellen verwiesen. Man beobachtet in dieser Reihe einen starken Sprung der van-der-Waals-Barrieren vom Propan (0.23 kcal/Mol) zum n-Butan (1.26 kcal/Mol), während Äthan (0.16 kcal/Mol) und Propan sehr ähnliche Potentialbarrieren aufweisen.

Hexamethyläthan (Abb. C.6)

Das Hexamethyläthan (Tab. C.6) verdiente im Rahmen dieser Arbeit Interesse, nachdem Jacob, Thompson und Bartell[103] in ihrer WHW-Rechnung eine Abweichung des stabilen Konformeren von der D_{3d}-Symmetrie mit einem Torsionswinkel von 60° bzw. 180° zur D_3-Symmetrie mit einem Torsionswinkel von 60° $\mp$ 12.6° bzw. 180° $\mp$ 12.6° erhalten hatten. Die von uns berechnete Abweichung von 16° stimmt damit gut überein. Der Wert der kleinen Barriere des Doppelminimum-Potentials wird bei uns mit 0.46, bei JTB mit 0.32 kcal/Mol vorausgesagt, während die Rechenergebnisse für die große Barriere mit 4.9 kcal/Mol gegenüber 8.4 kcal/Mol stärker differieren. Die bisherige experimentelle Barriere von 4.7 kcal/Mol ist nur ein Schätzwert und mit Sicherheit zu klein.

Es ist bekannt, daß Molekülmodelle mit weniger Freiheitsgraden zusätzliche Konformationsminima bei WHW-Rechnungen ergeben können[98,163]. Es kann deshalb nicht als gesichert angesehen werden, ob die wahre Torsionspotentialkurve des Hexamethyläthans tatsächlich ein Doppelminimum in der stabilen Konformation aufweist. Der zwangsläufigen Grobheit des verwendeten Kraftfeldes wegen handelt es sich möglicherweise um ein Artefakt, so daß in Wirklichkeit ein einfaches, aber breites Potentialminimum bei einem Diederwinkel von 60° und 180° vorliegt.

Energieaufteilung der Gesamt-Torsionspotentialkurve

An den Beispielen des n-Butans (Abb. C.4), Diisopropyls (Abb. C.5) und Hexamethyläthans (Abb. C.6) ist stellvertretend für die anderen acyclischen Kohlenwasserstoffe gezeigt, wie sich die Gesamt-Torsionspotentialkurve additiv aus den Beiträgen der einzelnen Wechselwirkungstypen V_1 bis V_4 zusammensetzt.

Der Anteil der nichtgebundenen Wechselwirkung V_1 an der Gesamtbarriere nimmt auf Grund unseres Kraftfeldes von etwa 5 % beim Äthan auf etwa 23 % beim Hexamethyläthan zu. Bei den wenig gespannten acyclischen Alkanen ist der Beitrag der harmonischen Potentiale V_2 und V_3 zur Torsionspotentialkurve klein gegenüber der van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie V_1 un der inneren Barriere V_4. Bei stärker gespannten Molekülen wird jedoch eine Gleichverteilung der Beiträge V_1 bis V_4 begünstigt.

Methylcyclopropan (Abb. C.7) und 1,1'-Dimethyl-BCP (Abb. C.8)

Methylcyclopropan diente als Testbeispiel zur Beantwortung der Frage, ob die innere Torsionsbarriere V_4 auch bei Cyclopropanderivaten eine vernünftige Näherung für die wirkliche Barriere der inneren Rotation liefert. Wie die in

Tab. C.7 aufgeführten Ergebnisse zeigen (Optimierung mit innerer Barriere), ist die Übereinstimmung von berechneter und beobachteter Barriere der inneren Rotation des Methylcyclopropans mit 2.76 bzw. 2.86 ∓ 0.15 kcal/Mol ausgezeichnet.

Vom 1,1'-Dimethyl-BCP liegen Elektronenbeugungsmessungen von de Meijere[161] vor, deren Auswertung durch eine Vorausberechnung des Konformationsverhaltens erleichtert werden kann. Dabei verdiente die Frage, ob die beiden Methylgruppen beim Überwinden der Potentialbarriere in der s-cis-Konformation miteinander verzahnen ("Gearing"), besonderes Interesse.

Die WHW-Behandlung des Problems (Tab.C.7) sagt ein gauche/trans-Gleichgewicht voraus, wobei die gauche-Konformation mit einem Torsionswinkel von 52° um 0.5 kcal/Mol stabiler ist als die trans-Konformation, für die ein sehr schwach ausgeprägtes Doppelminimum-Potential mit $\Delta\varphi = \mp 11°$ und einer Barriere von 50 cal/Mol vorliegt. Die gauche-Barriere beträgt 2.27 kcal/Mol, die cis-Barriere 3.84 kcal/Mol.

Der Rechnung zufolge findet keine Verzahnung der Methylgruppen statt, vielmehr gleiten die beiden Methylgruppen bei der inneren Rotation aneinander vorbei. Der Grund dafür ist folgender: Bei einer Verzahnung würde in der s-cis-Konformation die eine Methylgruppe gestaffelt, die andere auf Deckung (eclipsed) zur CC-Zentralbindung stehen. Der Gesamtbetrag von V_4 wäre also 5.4 kcal/Mol. Beim Vorbeigleiten der beiden Methylgruppen aneinander muß in der s-cis-Konformation nur die innere Barriere der Zentralbindung, also 2.7 kcal/Mol überwunden werden. Der Restbetrag zur gesamten cis-Potentialbarriere von 3.8 - 2.7 = 1.1 kcal/Mol kann leicht durch Winkeldeformation, Bindungsstreckung und erhöhtes van-der-Waals-Potential "aufgefangen" werden.

Mit dem verwendeten Kraftfeld resultiert eine Zunahme der Länge der Zentralbindung von 1.528 Å in der gauche-Form auf 1.537 Å in der s-cis-Form, während der von den beiden zentralen C-Atomen und dem Methyl-Kohlenstoffatom gebildete Valenzwinkel

mit 113.6 bzw. 113.9° praktisch unverändert bleibt.

Die durch Optimierung ohne innere Torsionsbarriere erhaltenen Ergebnisse für Methylcyclopropan und 1,1'-Dimethyl-BCP sind in Tab. C.4 aufgeführt.

trans,trans- und cis,trans-2,3,2',3'-Tetramethyl-BCP (Abb. C.9) und Oktamethyl-BCP (Abb. C.9)

Die beiden stereoisomeren Tetramethyl-Bicyclopropyle (Abb. C.2, j und k) und das symmetrische Oktamethyl-BCP (Abb. C.21) wurden in die WHW-Rechnungen einbezogen, nachdem temperaturabhängige NMR- sowie IR- und Raman-Daten dieser Verbindungen von Heinrich[162] vorlagen. Durch das auf rechnerische Wege gewonnene genauere Bild vom Konformationsverhalten dieser drei Moleküle konnte die Interpretation der spektroskopischen Daten wesentlich unterstützt werden, und die im folgenden beschriebenen Torsionspotentialkurven stehen voll im Einklang mit den Beobachtungen.

Die Torsionspotentialkurve von trans,trans-Tetramethyl-BCP hat im wesentlichen den gleichen Verlauf wie diejenige des BCPs selbst (vgl. Abb. C.11), denn die nach außen gerichteten Methylgruppen stören sich bei der inneren Rotation nur in vernachlässigbarem Maße. Es wird ein gauche/s-trans-Gleichgewicht vorhergesagt, wobei das gauche-Konformere einen um 350 cal/Mol kleineren Energieinhalt als das s-trans-Konformere hat (Tab. C.7).

Beim cis,trans-Tetramethyl-BCP hingegen ist die gauche-Form hauptsächlich wegen der sterischen Hinderung der beiden endoständigen Methylgruppen relativ zur s-trans-Form um 650 cal/Mol destabilisiert. Der berechnete gauche-Diederwinkel beträgt 96° und die gauche-Potentialbarriere (φ = 122°) 0.91 kcal/Mol.

Im Oktamethyl-BCP sind vier endo-ständige Methylgruppen vorhanden. Die WHW-Rechnung sagt ein Doppelminimum-Potential zweier nichtzentrosymmetrischer gauche-Konformationen mit einem Torsionswinkel von 180 + 30° bzw. 180 - 30° voraus, die durch eine

Energiebarriere von 0.66 kcal/Mol voneinander getrennt sind. Die Existenz des gauche-Konformeren war schon durch die schwingungs- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Heinrich[162] nachgewiesen worden.

BCP, VCP, Butadien, Isopropylcyclopropan, Vinylisopropyl und Diisopropyl (Abb. C.10 - Abb. C.12)

I. Optimierung ohne innere Torsionsbarriere V_4.

Die einzelnen Parameter der van-der-Waals-Torsionspotentiale, die durch Optimierung von V_1 bis V_3 ohne innere Barriere V_4 berechnet wurden, sind in Tab. C.5 aufgeführt. Daraus und aus Abb. C.10 ist folgendes ersichtlich:

BCP zeigt ein vierzähliges Torsionspotential mit Maxima in der s-cis-Form, der gauche-Form ($\varphi = 70^\circ$) und der s-trans-Form. Die Potentialminima liegen bei $\varphi = 36^\circ$ und $\varphi = 100^\circ$.

Im dreizähligen Torsionspotential des VCPs beobachtet man eine bedeutende Stabilisierung der s-cis-Form und der gauche-Form ($\varphi = 76^\circ$), wobei die s-trans-Form wie beim BCP ein relatives Potentialmaximum dargestellt.

Das van-der-Waals-Torsionspotential des Butadiens ist zweizählig, überraschend ist dabei die starke Stabilisierung der gauche-Konformation mit einem Diederwinkel von 43° gegenüber der planaren s-cis- und s-trans-Konformation.

Aus der Darstellung der Aufteilung der Gesamtenergie V_{ges} von Butadien auf die einzelnen Beiträge V_1 bis V_3 ist zu erkennen, daß die nichtgebundene van-der-Waals-Wechselwirkung (und darunter besonders der HH-Anteil) als Hauptursache für das gauche-Potentialminimum anzusehen ist. Eine leichte Destabilisierung der s-cis-Konformation von etwa 100 cal/Mol verstärkt diesen Effekt noch. Demgegenüber bleibt der Energieanteil der Bindungsstreckung V_2 im gesamten Winkelbereich praktisch konstant.

Ausgehend vom BCP über das VCP zum Butadien tritt die erwartete Abstufung der relativen van-der-Waals-Energien ein, die von der Zahl der wechselwirkenden Atome abhängt: Während beim BCP die maximale Barriere 1400 cal/Mol beträgt, liegt sie beim VCP nur noch bei 650 cal/Mol und beim Butadien schließlich bei 400 cal/Mol.

Die Torsionspotentialkurve des Vinylisopropyls, des offenkettigen Analogons von VCP, stimmt in Zähligkeit und den relativen Energieinhalten der einzelnen Konformeren weitgehend mit derjenigen des VCP überein. Charakteristisch für das Vinylisopropyl ist jedoch, daß gauche-Maximum und gauche-Minimum im Vergleich zum VCP um 30 - 50° nach höheren Torsionswinkeln verschoben sind und daß sich das breite gauche-Maximum über einen Winkelbereich von 50° erstreckt, während die Torsionspotentialkurve von VCP ein sehr scharfes gauche-Maximum besitzt.

Demgegenüber weichen die Torsionspotentiale in der Reihe BCP, Isopropylcyclopropan, Diisopropyl stark voneinander ab:

Das fünfzählige Torsionspotential des Isopropylcyclopropans weist relative Minima für zwei gauche-Formen (φ = 34° und 82°) und für die s-trans-Form auf, während die Potentialmaxima in der s-cis-Form sowie bei gauche-Torsionswinkeln von 60° und 105° auftreten.

Kennzeichnend für das Diisopropyl ist das breite Potentialminimum in der gauche-Konformation (φ = 40 - 80°) und die Dreizähligkeit seines Torsionspotentials.

Eine ähnliche Abstufung der maximalen Energiebarrieren wie in der Reihe BCP, VCP, Butadien wird auch bei den Isopropylderivaten vom WHW-Modell vorausgesagt: Beim Diisopropyl beträgt die maximale Barriere 2200 cal/Mol, beim Isopropylcyclopropan nur noch 560 cal/Mol, und beim Vinylisopropyl schließlich 600 cal/Mol.

II. Optimierung mit innerer Torsionsbarriere V_4. Da im Rahmen des WHW-Modells keine genügend genauen Erfahrungswerte über die innere Barriere von Molekülen vorlagen, bei denen eine Doppelbindung direkt an der inneren Rotation beteiligt ist, mußten Butadien, VCP und Vinylisopropyl hier ausgespart werden. Von

den Molekülen der Abb. A.2 wurden also das Gesamt-Torsionspotential von BCP, Isopropylcyclopropan und Diisopropyl untersucht, wobei das Diisopropyl schon zusammen mit den acyclischen Alkanen besprochen wurde.

Der große Beitrag der inneren Barriere V_4 zum Gesamtpotential (vgl. Abb. C.4, C.5 und C.6) bewirkt beim Isopropylcyclopropan (Abb. C.12), daß sich ein ähnliches dreizähliges Torsionspotential wie beim BCP (Abb. C.11, Fall 1) ergibt. Die cis-Barriere wird mit 2.73 kcal/Mol fast gleich hoch vorausgesagt wie beim Äthan und Methylcyclopropan, während sich die gauche-Barriere zu 3.12 kcal/Mol ergibt.

Am Beispiel des BCP wurde die Frage untersucht, wie sich die Gesamt-Torsionspotentialkurve ändert, wenn man die innere Barriere V_4 nicht - wie bei allen bisher besprochenen Molekülen -

1. als Eigenschaft der betreffenden CC-Einfachbindung auffaßt, sondern
2. als diejenige Energie, die notwendig ist, um die anliegenden Bindungen auf Deckung zu brinegn (vgl. Abschn. e).

Im Fall 1 (Abb. C.11, 157 Wechselwirkungen, Tab. C.7) ergibt das WHW-Modell eine gauche/trans-Isomerisierungsenergie von 237 cal/Mol zugunsten der gauche-Form, die mit dem experimentellen Wert von 160 cal/Mol befriedigend übereinstimmt. Auch der berechnete gauche-Torsionswinkel von 50° steht im Einklang mit dem genauen beobachteten Wert von 48.7°. Die cis-Barriere wird zu 3.4 kcal/Mol, die gauche-Barriere zu 2.5 kcal/Mol vorhergesagt.

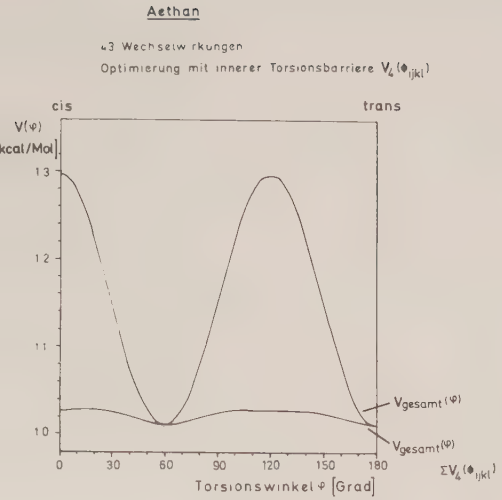
Aus Abb. C.11a, in der die Energieaufteilung des Torsionspotentials dargestellt ist, ist ersichtlich, daß der Betrag der inneren Barriere V_4 die anderen Potentialanteile V_1 bis V_3 überwiegt. Das nichtgebundene van-der-Waals-Potential V_1 bewirkt eine Verschiebung des gauche-Minimums von 60° nach 50°. Wie beim Butadien wird auch beim BCP der Anteil der Bindungsstreckung als nahezu konformationsunabhängig vorausgesagt, während das Potential der Winkeldeformation V_3 in der s-cis-Konformation ein leichtes Maximum annimmt.

Im Fall 2 (Abb. C.11, 165 Wechselwirkungen, Tab. C.7) ergibt sich eine gauche/trans-Isomerisierungsenergie von 450 cal/Mol zugunsten des gauche-Konformeren und ein gauche-Gleichgewichtswinkel von 40°. Beide Werte weichen stark von den entsprechenden beobachteten ab. Die Höhe der cis-Barriere wird zu 1.85 kcal/Mol, diejenige der gauche-Barriere zu 0.52 kcal/Mol geliefert.

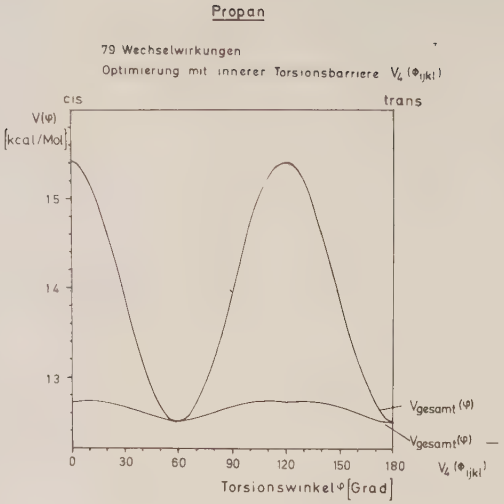
Der Vergleich der Ergebnisse in den beiden Fällen 1 und 2 zeigt, daß die Übereinstimmung mit den bisher vorhandenen experimentellen Parametern der Torsionspotentialkurve von BCP weitaus besser ist, wenn die innere Barriere V_4 im BCP als eine Eigenschaft der CC-Zentralbindung gedeutet wird. Es muß jedoch hinzugefügt werden, daß die CC-Bindungsorbitale der Cyclopropanringe in der Rechnung den unkorrekten Valenzwinkel von 60° statt 101° (vgl. Abb. A.1) miteinander bildeten. Dadurch trug das Ergebnis im Fall 2 schon von vorneherein Näherungscharakter in sich. Eine WHW-Behandlung des Problems mit dem korrekten sp^5-Interorbitalwinkel von 101° wäre nur unter großem Rechenaufwand möglich gewesen.

h) Diskussion

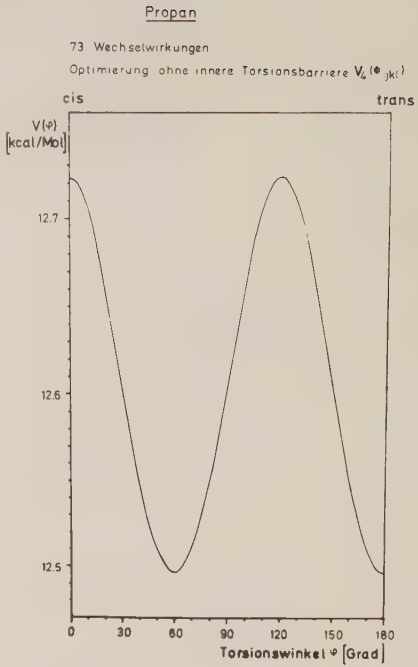
Eine eingehendere Diskussion der Ergebnisse erfolgt im Vergleich mit den quantenmechanischen und IR-spektroskopischen Befunden in Kapitel G.



a



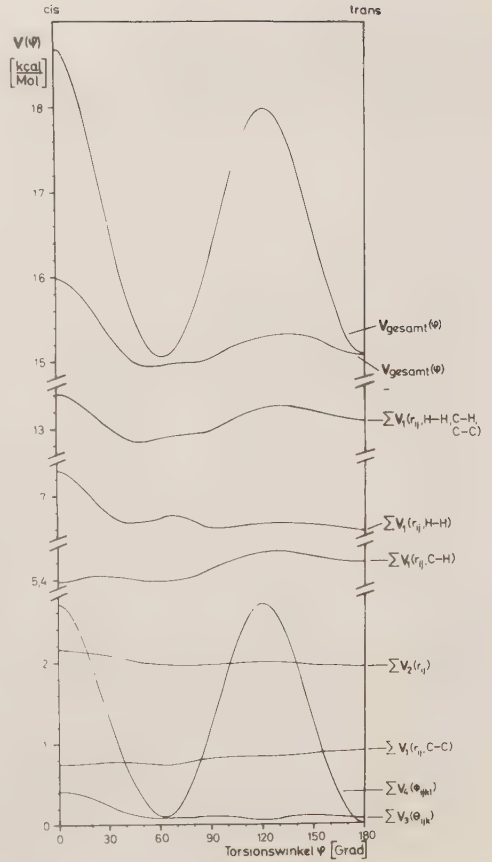
b



c

Abb. C.3: Berechnete WHW-Torsionspotentialkurven. a: Äthan, 43 Wechselw., Optimierung mit innerer Barriere; b: Propan, 79 WW, Optimierung mit innerer Barriere; c: Propan, 73 WW, Optimierung ohne innere Barriere.

a:



b:

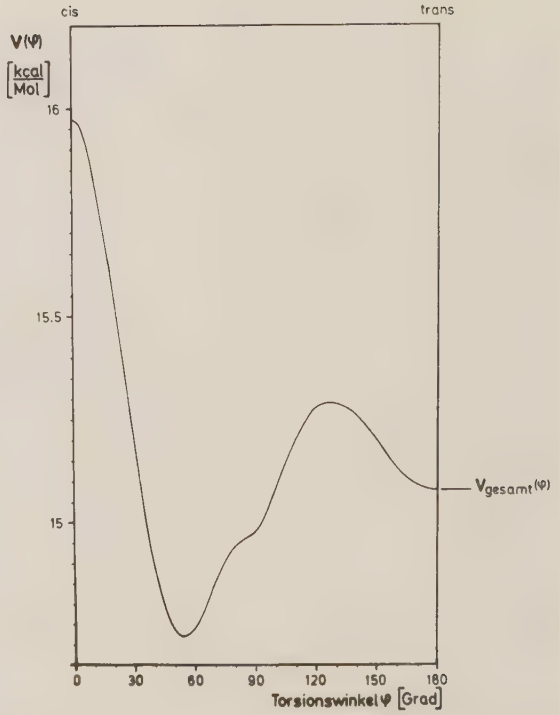
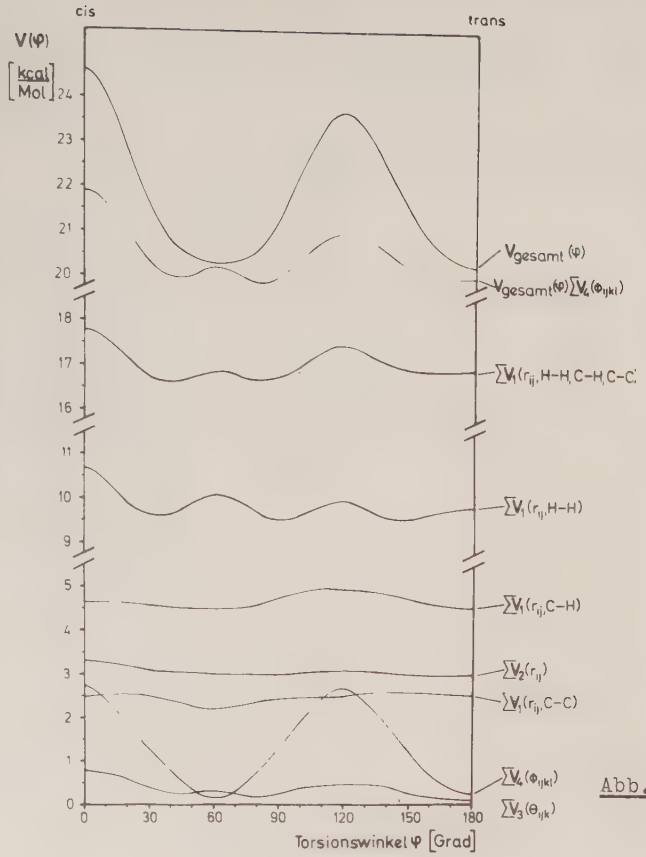
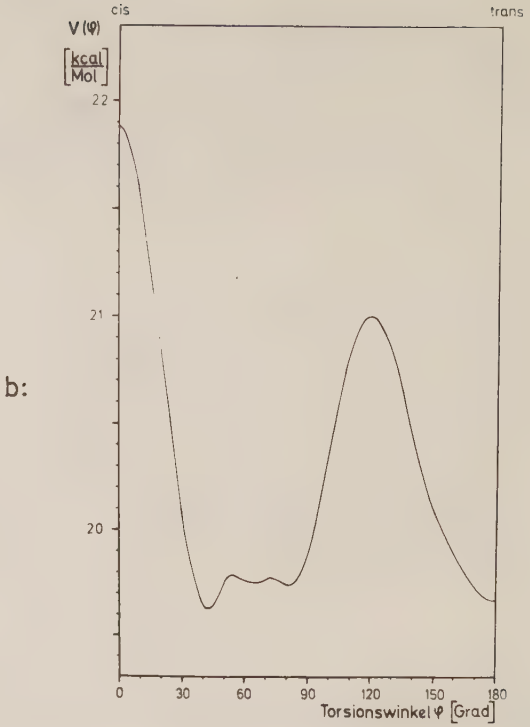


Abb. C.4: Berechnete WHW-Torsionspotentialkurven von n-Butan. a: 124 Wechselw., Optimierung mit innerer Barriere, Aufteilung der Gesamtenergie. b: 115 WW, Optimierung ohne innere Barriere.



a



b:

Abb. C.5: Berechnete WHW-Torsionspotentialkurven von Diisopropyl. a: 241 Wechselw., Optimierung mit innerer Barriere, Aufteilung der Gesamtenergie. b: 226 WW, Optimierung ohne innere Barriere.

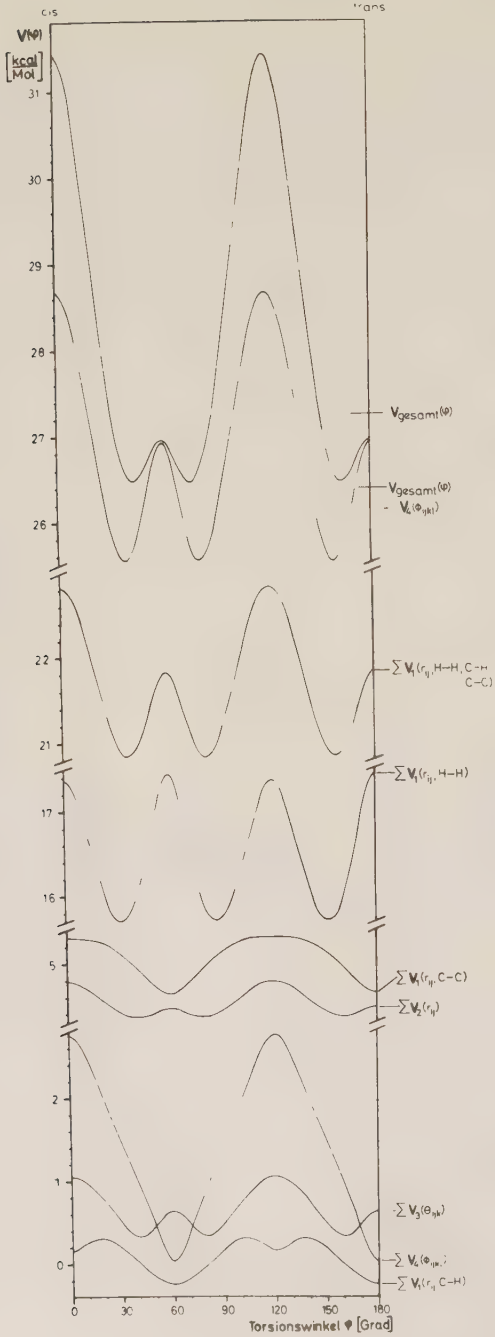
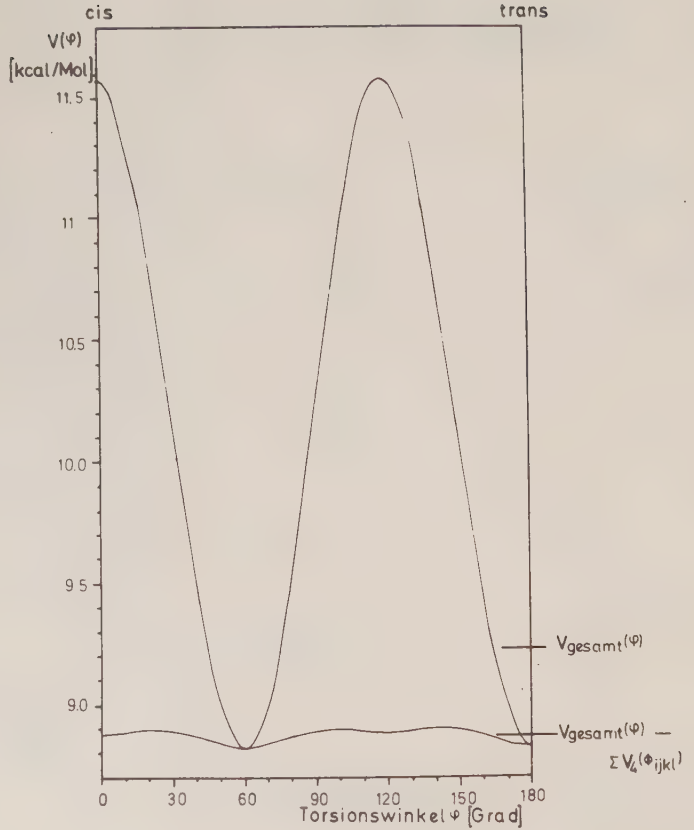
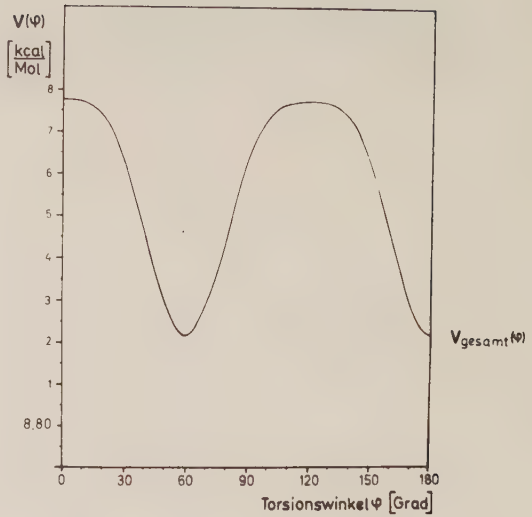


Abb. C.6: Berechnete MMW-Torsionspotentialkurve von Hexamethyläthan. 394 Wechselwirkungen, Optimierung mit innerer Barriere. Aufteilung der Gesamtenergie.

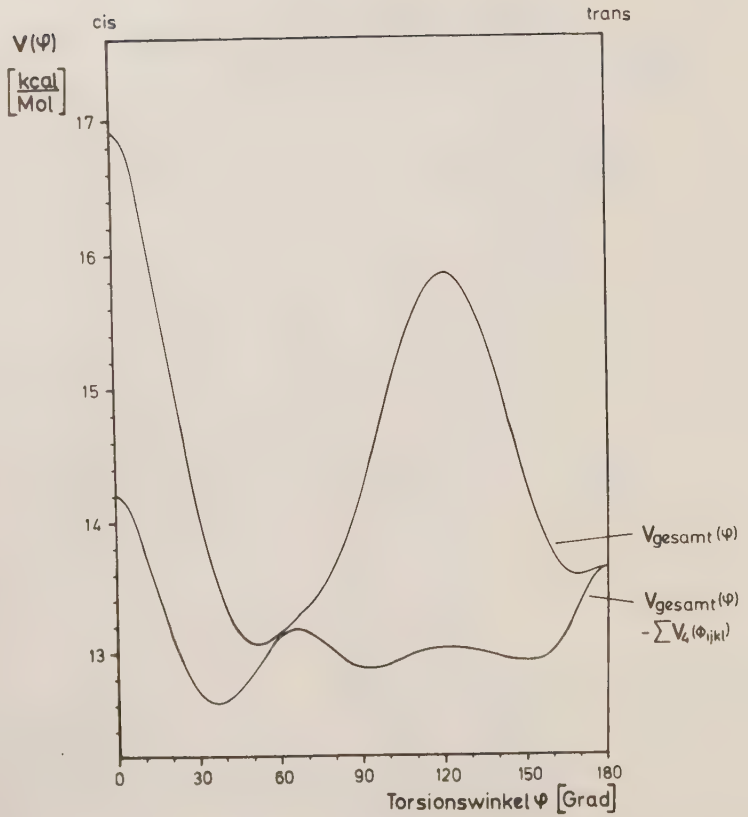


a

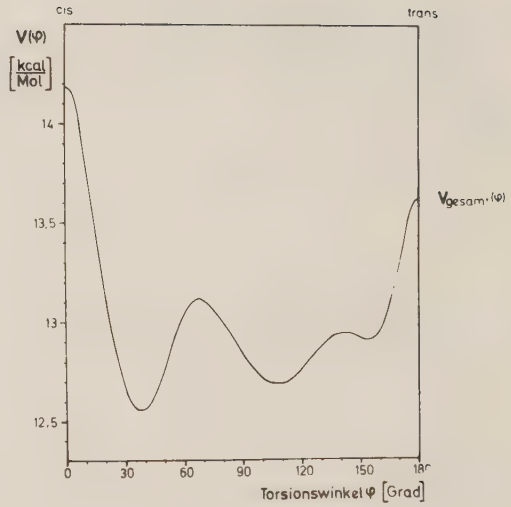


b

Abb. C.7: Berechnete WHW-Torsionspotentialkurven von Methylcyclopropan. a: 93 Wechselwirkungen, Optimierung mit innerer Barriere; b: 90 WW, Optim. ohne innere Barriere.

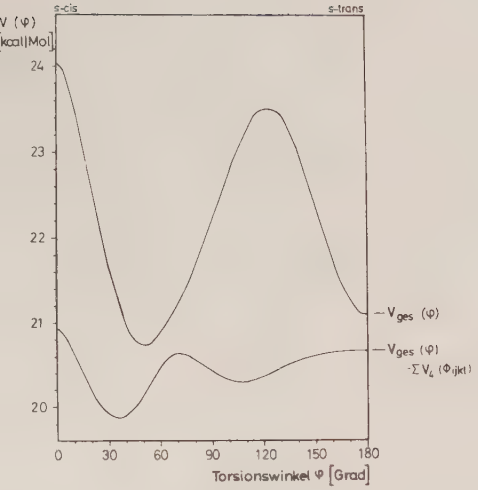


a

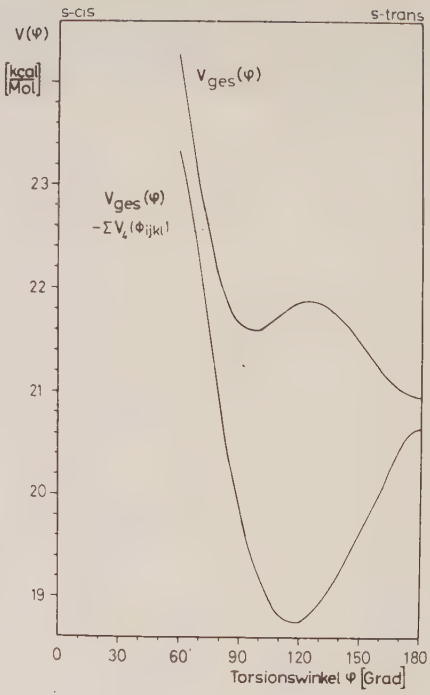


b

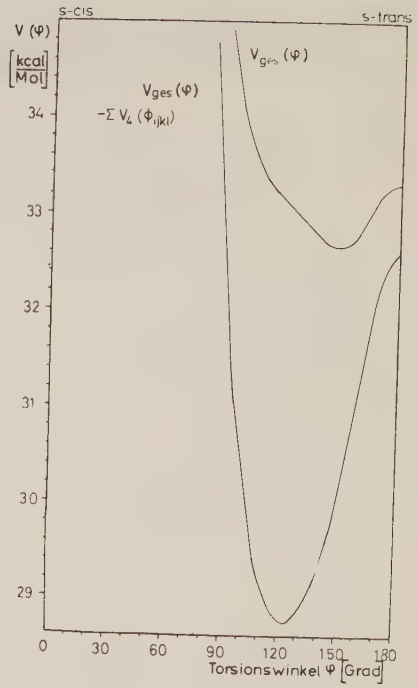
Abb. C.8: Berechnete MMW-Torsionspotentialkurven von 1,1'-Dimethyl-BCP. a: 286 Wechselw., Optim. mit innerer Barriere; b: 279 WW, Opt. ohne innere Barriere.



a



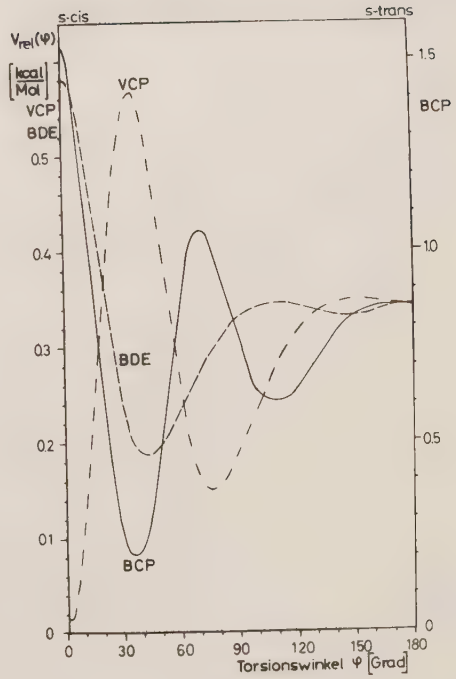
b



c

Abb. C.9: Berechnete WHW-Torsionspotentialkurven. Optimierung mit innerer Barriere. a: trans,trans-2,3,2',3'-Tetramethyl-BCP, 451 Wechselw.; b: cis,trans-2,3,2',3'-Tetramethyl-BCP, 451 WW; c: Oktamethyl-BCP, 889 WW. Vgl. Abb. C.2.

a



b

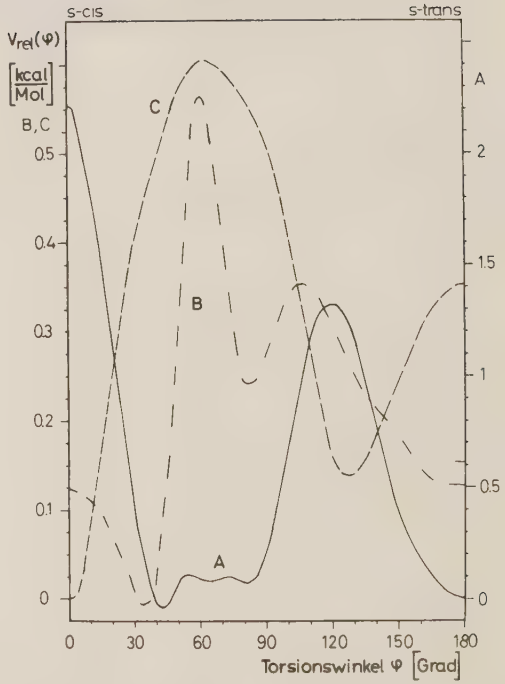
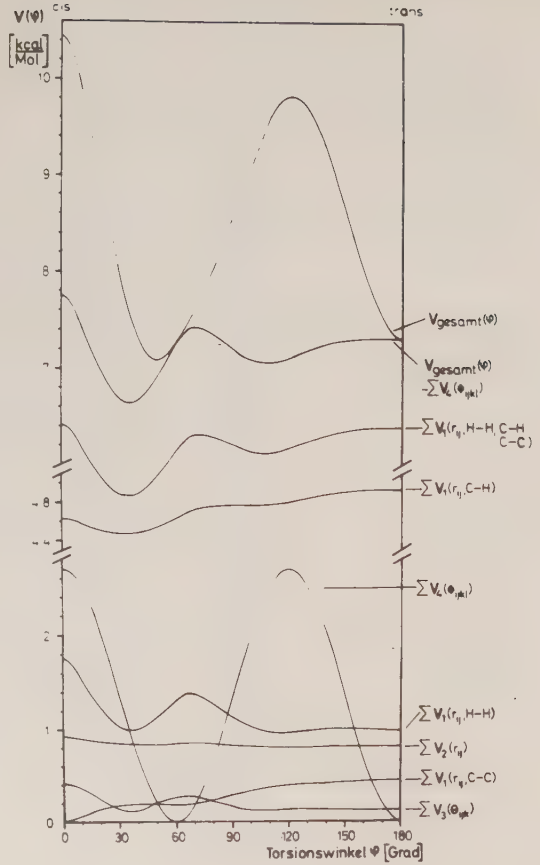
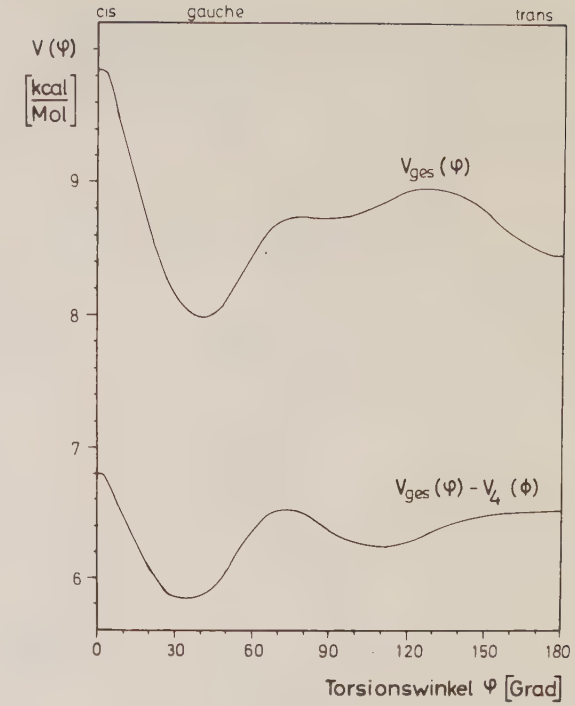


Abb. C.10: Berechnete WHW-Torsionspotentialkurven. Optimierung ohne innere Barriere. a: BCP, 156 Wechselw.; VCP, 112 WW; Butadien = BDE, 77 WW. b: Diisopropyl (A), 226 WW; Isopropylcyclopropan (B), 189 WW; Vinylisopropyl (C), 145 WW.

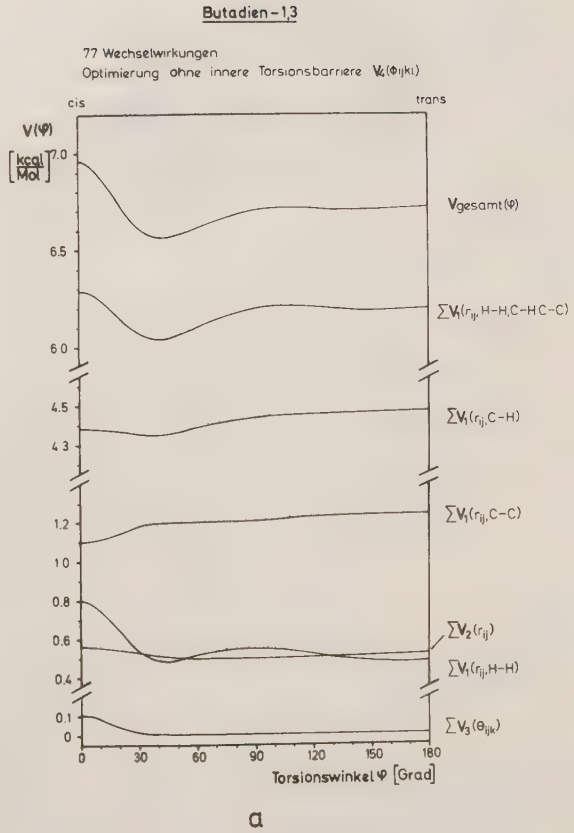


a



b:

Abb. C.11: Berechnete WHW-Torsionspotentialkurven von Bicyclopropyl. Optimierung mit innerer Barriere. a: 157 Wechselw., Aufteilung der Gesamtenergie, Fall 1, vgl. Text und Abschn. e. b: 165 WW, Fall 2, vgl. Text und Abschn. e.



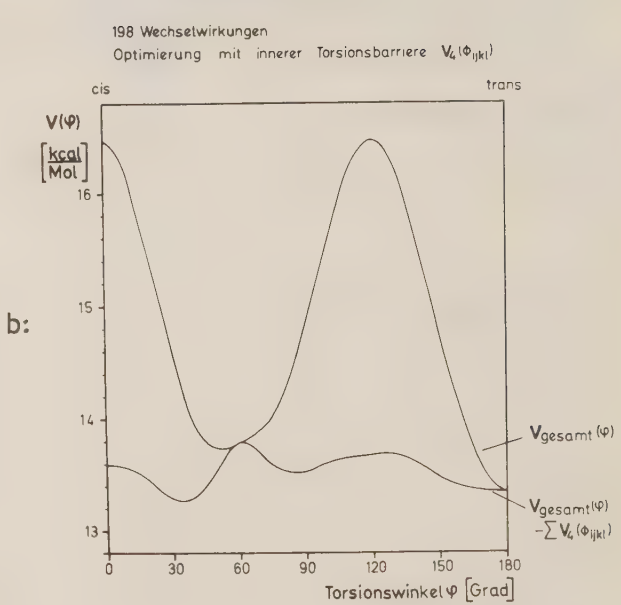


Abb. C.12: Berechnete WHW-Torsionspotentialkurven. a: Butadien-1,3, 77 Wechselw., Optimierung ohne innere Barriere, Aufteilung der Gesamtenergie. b: Isopropylcyclopropan, 198 WW, Optimierung ohne innere Barriere.

	Potentialmaxima		Potentialminima		Lit.
	Konformation Torsions-Winkel	relatives Potential [cal/Mol]	Konformation Torsions-Winkel	relatives Potential [cal/Mol]	
Äthan (ohne Abb.)	ekliptisch 0°	156	gestaffelt 180°	0	
Propan (Abb. C.3c)	ekliptisch 0°	226	gestaffelt 180°	0	
n-Butan (Abb. C.4b)	s-cis 0° gauche 128°	900 210	gauche 55° s-trans 180°	-360 0	
Methyl-cyclopropan (Abb. C.7b)	s-cis 0°	560	gauche 60°	0	
1,1'-Di-methyl-BCP (Abb. C.8b)	s-cis 0° gauche 67° s-trans 180°	+580 -510 0	gauche 38° gauche 109°	-1070 -940	

Tab. C.4: Parameter der berechneten Torsionspotentialkurven. Optimierung ohne innere Barriere V_4. Ohne Literaturangabe: diese Arbeit.

	Potentialmaxima		Potentialminima		
	Konformation Torsions-Winkel	relatives Potential [cal/Mol]	Konformation Torsions-Winkel	relatives Potential [cal/Mol]	Lit.
Butadien-1,3 (Abb. C.10a, C.12a)	s-cis 0° s-trans 180°	240 0	gauche 42°	-1[illegible]	
VCP (Abb. C.10a)	gauche 36° s-trans 180°	225 0	s-cis 0° gauche 78°	-[illegible] -193	
	gauche 36° s-trans 180°	250 0	s-cis 0° gauche 75°	-[illegible] -2[illegible]	[illegible]
BCP (Abb. C.10a)	s-cis 0° gauche 70° s-trans 180°	690 200 0	gauche [illegible]° gauche [illegible]°	-[illegible] -[illegible]	
	s-cis 0° gauche 67°	4300 2000	gauche 30° s-trans 180°	+730 0	[illegible], 125
Vinyliso-propyl (Abb. C.10b)	gauche 63° s-trans 180°	250 0	s-cis 0° gauche 126°	-[illegible] -[illegible]	
Isopro-pylcyclo-propan (Abb. C.10b)	s-cis 0° gauche 60° gauche 105°	-5 438 228	gauche 34° gauche [illegible]° s-trans 180°	-13[illegible] +113 [illegible]	
Diiso-propyl (Abb. C.10b)	s-cis 0° gauche 120°	2200 1350	gauche 42-70° s-trans 180°	0 0	

Tab. C.5: Parameter der berechneten Torsionspotentialkurven. Optimierung ohne innere Barriere. Ohne Literaturangabe: diese Arbeit.

		[illegible]	andere Berechnungen	Zitat	exp.	Zitat
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Propan (Abb. C.5b)	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
n-Butan (Abb. C.4a)	Torsionswinkel Gauche-Min. φ_g	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	cis-Barriere V(o)-V(φ)	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	Gauche-Barriere V( )-V(180)	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible] φ_g -	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

[illegible] (Fortsetzung nächster Seite)

Tab. C.6 (Fortsetzung)

Diisopropyl (Abb. C.5a)	Torsionswinkel gauche-Min. φ_g	64°				
	cis-Barriere V(120)-V(φ_g)	4.3			3.75∓ 0.14 3.8	177 176
	gauche-Barriere V(120)-V(180)	3.45			2.8	176
	Isomerisierungsenergie V(φ_g)-V(180)	0.05	0.1 (1.0) 0.08	JTB A 60	ΔG^o= 170 C <0.1	171 176 181
Hexamethyläthan (Abb. C.6)	Abweichung von D_{2d}-Symmetrie $\Delta\varphi$	16°	12.6°	JTB		
	große Barriere V(0)-V(60 ∓ $\Delta\varphi$)	4.9	5.4	JTB	>4700	182
	kleine Barriere V(60)-V(60 ∓$\Delta\varphi$)	0.46	0.316	JTB		

Tab. C.6: Parameter der berechneten MHW-Torsionspotentialkurven der acyclischen Alkane. Optimierung mit innerer Barriere. Energien in [cal/Mol], Winkel in [Grad]. Bedeutung der Zitat-Symbole: A 57 = Zit. 95; A60 = Zit. 96; JTB = Zit. 103; MJF = Zit. 102; SS = Zit. 98.

		diese Arbeit	andere MM-Rechnungen	Zitat	exptl.	Zitat
Methyl-cyclopropan	Barriere V(0)-V(60)	2.76			2.86± 0.15	185
1,1'-Dimethyl-Bicyclopropyl	Torsionswinkel gauche-Min. φ_g	52°	59°, 90°	83		
	Torsionswinkel s-trans-Min. φ_t	169°				
	cis-Barriere V(0)-V(φ_g)	2.84	2.72	83		
	gauche-Barriere V(120)-V(φ_t)	2.27				
	trans-Barriere V(180)-V(φ_t)	0.05				
	Isomerisierungsbarriere V(φ_g)-V(φ_t)	0.56	-0.64	83		
Isopropylcyclopropan	[illegible] φ_g	[illegible]°				
	[illegible] V(φ_g)	[illegible]				
	[illegible] V(180)-V(180)	[illegible]				

Tab. C.7 (Fortsetzung)

	Isomerisierungsenergie $V(\varphi_g)$-$V(180)$	[illegible]		
Bicyclopropyl Fall 1 Abb. C.11a	Torsionswinkel gauche-Min. φ_g	[illegible]°		[illegible]° [illegible]° [illegible]
	cis-Barriere $V(0)$-$V(\varphi_g)$	[illegible]		
	gauche-Barriere $V(120)$-$V(180)$	[illegible]		
	Isomerisierungsenergie $V(\varphi_g)$-$V(180)$	-0.24		-150 [illegible] -170 [illegible] -160 [illegible] Arbeit
Bicyclopropyl Fall 2 Abb. C.11b	Torsionswinkel gauche-Min. φ_g	40°	42°	83
	cis-Barriere $V(0)$-$V(\varphi_g)$	185	[illegible]	[illegible]
	gauche-Barriere $V(117)$-$V(180)$	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	Isomerisierungsenergie $V(\varphi_g)$-$V(180)$	[illegible]	+0.16	[illegible]

Tab. C.7: (Forts. nächste Seite)

Tab. C.7 (Forts.)

trans,trans-Tetramethyl-Bicyclopropyl Abb. C.8c	Torsionswinkel Gauche-Min. φ_g	[illegible]°		
	cis-Barriere V(0)-V(φ_g)	[illegible]		
	Gauche-Barriere V(φ_g)-V(180)	[illegible]		
	Isomerisierungsenergie V(φ_g)-V(180)	-0.[illegible]		
cis,trans-Tetramethyl-BCP Abb. C.8b	Torsionswinkel Gauche-Min. φ_g	[illegible]°		
	Gauche-Barriere V(180)-V(180)	[illegible]		
	Isomerisierungsenergie V(φ_g)-V(180)	[illegible]		
Tetramethyl-BCP Abb. C.8c	Torsionswinkel Gauche-Min. φ_g	[illegible]°		
	trans-Barriere V(180)-V(180)	[illegible]		

Tab. C.7: Parameter der berechneten Torsionspotentialkurven der Cyclopropanderivate. Optimierung mit innerer Barriere V_4. Energien in [kcal/Mol].

D. Semiempirische quantenmechanische Untersuchungen

a) Einführung

Die semiempirischen quantenmechanischen Näherungsverfahren CNDO und INDO von Pople und Mitarbeitern[166-188], EHT von Hoffmann[189] und viele ihrer modifizierten Versionen[47-49,190] wurden in den letzten Jahren immer häufiger zur Berechnung von Moleküleigenschaften wie z.B. Dipolmomenten, Kraftkonstanten, Gleichgewichtsgeometrien, Ionisationspotentialen und anderen energetischen Parametern eingesetzt. Sie stellen vor allem bei Konformationsproblemen einen Mittelweg zwischen den vollkommen theoretischen ab-initio-SCF-Verfahren und der auf der empirischen klassischen Molekülmechanik beruhenden WHW-Methode (Kapitel C) dar und lösen in vielen Fällen auf befriedigende Weise den Konflikt zwischen großem Rechenaufwand einerseits und ausreichender Genauigkeit der berechneten Molekülparameter andererseits.

Da die Vertrauensgrenzen der mit dem CNDO-, INDO- und EHT-Modell berechenbaren Molekülparametern auf Grund des heute vorliegenden umfangreichen Erfahrungsmaterials[47-49] relativ sicher beurteilt werden können, erschien es sinnvoll, das Konformationsverhalten in der Modellreihe BCP, VCP, Butadien (Abb. A.2) mit diesen drei Methoden zu untersuchen.

Obwohl schon eine Reihe unterschiedlicher quantenmechanischer Rechnungen an BCP, VCP und vor allem Butadien bekannt waren oder im Laufe der Entstehung dieser Arbeit veröffentlicht wurden (vgl. Kapitel B und Tab. D.3 bis D.11), sollten die Torsionspotentialkurven dieser Modellverbindungen mit einem homogenen Parametersatz untersucht werden, um die Trends in ihrem Konformationsverhalten deutlich herauszustellen.

Eine genaue Analyse von Natur und Ursache der gehinderten inneren Rotation und damit auch Auskunft über das Ausmaß der Konjugation zwischen Doppelbindung und/oder Dreiring in Abhängigkeit vom Torsionswinkel ist streng nur durch ab-initio-Rechnungen möglich[94,191-193]. Trotzdem versprachen die quantenmechanischen Näherungen zusammen mit den Ergebnissen der WHW-Rechnungen (Kapitel C) und den IR-spektroskopischen Untersuchungen (Kapitel E und F) die Kenntnis von der Wechselwirkung zwischen den konjugations-

fähigen Elementen Doppelbindung und/oder Cyclopropanring zu verfeinern[26a, 194-196].

b) Beschreibung von CNDO-, INDO- und EHT-Verfahren

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Eigenschaften der drei in dieser Arbeit angewandten Rechenmethoden erläutert und miteinander verglichen. Es werden Beispiele über die Anwendung der Methoden auf die Berechnung von Torsionspotentialkurven gegeben.

I. CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) und INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap)

Stellt man die Molekülorbitale Ψ_i als Linearkombination von n Atomorbitalen ϕ_μ dar.

$$\Psi_i = \sum_\mu a_{\mu i} \phi_\mu \qquad (1)$$

dann erhält man auf bekannte Weise nach dem Variationsprinzip die Säkulargleichungen

$$\sum_\mu a_{\mu j}(F_{ij} - E_\mu S_{ij}) = 0 \qquad i=1,2,\ldots,n \qquad (2)$$

aus denen die Orbitalkoeffizienten $a_{\mu j}$ und die Molekül-Eigenwerte E_μ erhältlich sind.

S_{ij} ist das Überlappungsintegral zwischen den Atomorbitalen ϕ_i und ϕ_j

$$S_{ij} = \int \phi_i \cdot \phi_j \, d\tau \qquad (3)$$

Für das Matrixelement F_{ij} gilt allgemein

$$F_{ij} = \int \phi_i (\underline{H}+\underline{G}) \phi_j \, d\tau \qquad (4)$$

$\underline{H}$ ist der Einelektronen-Hamiltonoperator, der die kinetische und potentielle Energie eines Elektrons im Feld des Atomkerns beschreibt. $\underline{G}$ ist der Operator für das Potential, das von den übrigen Valenzelektronen verursacht wird und das von der Populationsmatrix P der besetzten MOs abhängt.

In der CNDO-Näherung werden nur die Atomorbitale der Valenzschale der betrachteten Atome berücksichtigt. Ferner wird jegliche Überlappung zwischen den Orbitalen fremder Atome ($i \neq j$) vernachlässigt. Das Überlappungsintegral zwischen den verschiedenen Orbitalen des gleichen Atoms ist wegen ihrer gegenseitigen Orthogonalität schon von vorneherein gleich Null. Es wird also

$$S_{ij} = \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases} \qquad (5)$$

Die Elemente der F-Matrix lauten in der CNDO-Näherung

$$F_{ii}^{(m)} = W_i^{(m)} + 1/2 \cdot q_i(ii,ii) + \sum_{j \neq i} q_j(ii,jj) + \sum_{n \neq m} V_{in} \qquad (6)$$

$$F_{ij} = \beta_{ij}^{c} - 1/2\, p_{ij}(ii,jj) \qquad (7)$$

$W_i^{(m)}$ ist dabei die Energie eines Elektrons, welches das Atomorbital ϕ_i besetzt und sich im Feld seines eigenen Atomkerns bewegt. Diese Größe wird empirisch aus spektroskopischen Daten abgeschätzt.

V_{in} stellt auf ähnliche Weise die Anziehung zwischen einem Elektron im AO ϕ_i und dem Kern des Atoms n dar.

Die beiden restlichen Terme in (6) stehen für die Abstoßung zwischen einem Elektron im AO ϕ_i und den anderen Valenzelektronen. Die dort auftretenden Integrale der Elektronenabstoßung (ij,kl) werden durch ein vereinfachtes empirisches Rechenschema abgeschätzt.

β_{ij}^{c} ist das Resonanzintegral zwischen den Kernen der Atome i und j. Es wird in der CNDO-Näherung als reiner Parameter behandelt, weil es keine ihm entsprechende, einfach messbare physikalische Größe gibt. Meist wird β_{ij}^{c} als dem Überlappungsintegral proportional angenommen

$$\beta_{ij}^{c} = \text{const.} \cdot S_{ij} \qquad (8)$$

Das INDO-Modell unterscheidet sich vom CNDO-Modell nur durch die Einführung von Einzentren-Elektronenabstoßungsintegralen, bei denen die differentielle Überlappung berücksichtigt ist. Die meisten Integrale dieser Art verschwinden aus Symmetriegründen. Die einzigen die zu betrachten sind, sind vom Typ (ij ij), wobei Φ_i und Φ_j zwei verschiedene AOs eines gegebenen Atoms sind. Im Fall der Elemente der zweiten Hauptgruppe gibt es genau zwei solche Integrale wobei Φ_i ein 2s oder 2p AO ist und Φ_j ein 2p AO, das verschieden von Φ_i ist.

Entsprechend der großen Ähnlichkeit von CNDO- und INDO-Modell sind auch die mit diesen beiden Verfahren erhaltenen Ergebnisse nicht wesentlich voneinander verschieden.

Allgemein beobachtet man, daß diejenigen Eigenschaften, die von den Molekül-Eigenvektoren abhängen (z.B. Dipolmomente), gut mit den entsprechenden beobachteten Werten übereinstimmen[197-200]. Diejenigen Eigenschaften, die von den Molekül-Eigenwerten abhängen (z.B. Atomisierungsenergien[201-204], Ionisationpotentiale[205], Kraftkonstanten[206]) können jedoch beträchtlich von der Beobachtung abweichen[207-209]. Als Grund für dieses Versagen gilt[48], daß die Elektronenabstoßung nur über kugelförmige Elektronendichten berechnet wird und die Richtungseffekte der Orbitale dabei nicht berücksichtigt werden. Der Effekt der Orbitalform erscheint nur in den Resonanzintegralen. Zudem wird die Korrelationsenergie vernachlässigt.

Wiberg[202] zeigte in einer ZDO-Untersuchung (ZDO = Zero Differential Overlap), daß die absoluten Atomisierungsenergien einer Reihe isomerer Kohlenwasserstoffe nur ungenau wiedergegeben werden, daß aber der Gang innerhalb der Reihe mit der Beobachtung übereinstimmt. Dieser Befund überrascht nicht sonderlich, denn die betrachteten Energiedifferenzen machen nur etwa 0.01 - 0.1 % der Gesamtenergie der Moleküle aus.

Die Torsionspotentialkurven der inneren Rotation werden durch die CNDO- und die INDO-Methode für die meisten bisher untersuchten Moleküle qualitativ richtig wiedergegeben, d.h. die Zähligkeit des Potentials und die Diederwinkel der stabilen Konformeren stimmen mit dem Experiment überein. Hierfür liegen Beispiele von Cremaschi und Gamba[210], England und Gordon[196], Leibovici[211], Tinland[212], Dewar und Kohn[213] und anderen Autoren vor[214]; zu den bevorzugt

behandelten Stoffklassen gehörten dabei cyclische und acyclische Alkane, Alkene und Carbonsäuren.

Während für die Voraussage der relativen Stabilität der einzelnen Rotationsisomeren kein gesetzmäßiger Gang zu erkennen ist[215], werden die Barrieren der inneren Rotation durchschnittlich um etwa 40 % zu klein berechnet.

Gordon[216] konnte das 3:2:1-Verhältnis der beobachteten Barrieren der inneren Rotation von Äthan, Methylamin und Methanol genau reproduzieren. Der berechnete Gang im Konformationsverhalten von fluorsubstituierten Äthanen wird jedoch nicht korrekt dargestellt. Daraus schließt Gordon, daß die CNDO/2-Näherung zur Berechnung von Torsionspotentialkurven (insbesondere Barrieren) nur anwendbar ist, wenn die nichtgebundene Wechselwirkung mit stark elektronegativen Atomen unbedeutend ist. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen Herndon, Feuer und Hall[217] bei ihrer Untersuchung der inneren Rotation von Carbonsäuren.

Bei de la Vega[218], Weber und Gerdil[219], Gropen und Seip[220] sowie Herndon et al.[217] finden sich allerdings auch einzelne Beispiele für das vollständige Versagen des CNDO/INDO-Modells bei der Berechnung des Torsionspotentials der inneren Rotation. Da die stärksten Abweichungen vom beobachteten Konformationsverhalten bei konjugierten Molekülen auftreten (Butadien-1,3, Glyoxal, Biphenyl und substituierte Biphenyle, Benzaldehyd), scheint es, daß Konjugationseffekte in der ZDO-Näherung nur in untergeordnetem Maße berücksichtigt werden.

II. EHT (Extended Hückel Theory)

In der erweiterten Hückel-Theorie, in der wie beim CNDO/INDO-Modell die Molekül-Eigenfunktionen ψ_i als Linearkombination der n Atomorbitale der Valenzschale der betrachteten Atome angesetzt werden (vgl. unter I.), lauten die Säkulargleichungen

$$\sum a_{\mu j}(H_{ij}-ES_{ij}) = 0 \qquad i=1,2,\ldots,n \qquad (9)$$

S_{ij}, $a_{\mu j}$ und E haben die gleiche Bedeutung wie in (1) und (2). Die Matrixelemente H_{ij} sind hier definiert durch

$$H_{ij} = \int \Phi_i \, \underline{H} \, \Phi_j \, d\tau \qquad (10)$$

wobei der Einelektronen-Hamiltonoperator $\underline{H}$ die Bewegung der Elektronen der inneren Schalen und der Valenzelektronen im Feld des Atomkerns beschreibt.

Die Diagonal-Matrixelemente oder Coulomb-Integrale H_{ii} werden gleich dem negativen Wert des Ionisationspotentials des Valenzzustandes des neutralen Atoms gesetzt. In diesem Fall ist der Valenzzustand ein Zustand, in dem die Elektronen die nichthybridisierten s-, p- oder d-Orbitale besetzen.

Die Außerdiagonalelemente oder Resonanzintegrale H_{ij} ($i \neq j$) werden durch die Mulliken-Näherung

$$H_{ij} = 0.5 \cdot C \cdot S_{ij}(H_{ii}+H_{jj}) \qquad (11)$$

abgeschätzt, in der C = 1.75 eine empirische Konstante ist. Die

Die Erfahrung zeigt, daß das EHT-Modell vernünftige Näherungen für die wahren Torsionspotentialkurven liefern kann. So konnten Pachler und Tollenaere[221] die Energiebarrieren der inneren Rotation von mono- und 1,2-disubstituierten Äthanen genau wiedergeben, und auch für die Isomerisierungsenergien und die Diederwinkel der stabilen Konformeren wurde befriedigende Übereinstimmung mit den beobachteten Werten erzielt. Die Ladungsdichten und Überlappungspopulationen stehen hier voll mit denjenigen aus ab-initio-Rechnungen im Einklang[222].

Desgleichen stellte van Eijck[223] fest, daß die Form der Torsionspotentialkurven von einfachen Carbonsäuren richtig vorhergesagt werden, wobei bei den Isomerisierungsenergien zwischen den Rotameren größere Abweichungen mit dem Experiment bestehen. Der Grund dafür liegt nach Hoffmann[189] darin, daß das EHT-Modell sterische Faktoren überbetont.

Bei den meisten Molekülen werden deshalb die Potentialbarrieren der inneren Rotation größer vorausgesagt als mit den ZDO-Methoden CNDO und INDO[224], in vielen Fällen liegen sie sogar über dem experimentell bestimmten Wert; letzteres insbesondere, wenn Heteroatome an der inneren Rotation beteiligt sind[211a]. De la Vega[218] sowie Herndon, Feuer und Hall[217] berichten, daß Isomerisierungsenergien und Barrieren nur bei unpolaren Molekülen zufriedenstellend geliefert werden.

Bei den Populationsanalysen[227] einer Reihe gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe von Hoffmann[189] wurden die Netto-Atomladungen weit drastischer vorausgesagt als mit der CNDO/INDO-Näherung. Die π-Überlappungspopulationen stimmten dabei sehr gut mit den π-Bindungsordnungen aus klassischen Hückel-MO-Rechnungen überein. Die σ-Überlappungspopulationen aller untersuchter Kohlenwasserstoffe waren - im Gegensatz zu denjenigen der π-Bindungen - praktisch konstant und von der Molekülkonformation unabhängig.

c) Ausführung der Berechnungen

Zur numerischen Ausführung der Berechnungen nach dem CNDO/2-,INDO- und EHT-Verfahren standen die beiden Fortran-Rechenprogramme Nr. 141 "CNINDO" und Nr. 64 "EXTENDED HUECKEL" des Quantum Chemistry Program Exchange (QCPE), Bloomington, Indiana, zur Verfügung. Das ZDO-Programm "CNINDO" wurde sowohl in der Original- als auch in einer doppeltgenauen Version von Hunter[225] benutzt.

Beide Programme wurden zur automatischen Berechnung von Torsionspotentialkurven auf die gleiche Weise erweitert. Als Eingabedaten werden neben der Molekülgeometrie (beliebige Konformation) die gewünschten, ebenfalls beliebigen Diederwinkel der inneren Rotation sowie die Atomnumerierung der gegeneinander rotierenden Molekülfragmente verlangt. Das Molekül bleibt während der inneren Rotation starr.

Die Torsionspotentialkurven wurden im Winkelbereich zwischen 0° und 180° berechnet, wobei die Schrittweite je nach der Steigung der Potentialkurve zu 5 - 10° gewählt wurde.

Bei den CNDO/2- und INDO-Rechnungen wurden die in das Rechenprogramm eingebauten empirischen Parameter verwendet; bei den EHT-Rechnungen benutzte man die in Tab. D.1 aufgeführten Slater-Exponenten und Coulomb-Integrale nach Pachler und Tollenaere[221] sowie Pritchard und Skinner[226].

Alle Rechnungen wurden mit der Univac 1106 Rechenanlage der Gesellschaft für wissenschaftliche Datenverarbeitung, Göttingen, durchgeführt.

Die Molekülgeometrien von BCP, VCP und Butadien wurden der Literatur entnommen (Tab. D.2). Sie unterscheiden sich nur

geringfügig von den mit dem WMW-Modell optimierten Geometrien der Tab. C.3. In Tab. D.2 sind die im weiteren Text benutzten Abkürzungen definiert; gleichzeitig sind die wichtigsten Unterschiede zwischen den einzelnen Strukturmodellen herausgestellt.

Atom	Slater-Exponent	Coulomb-Integral eV		
		1s	2s	2p
H	1.2	-13.6	-	-
C	1.625	-	-21.4	-11.4
F	2.6	-	-44.5	-21.0

Tab. D.1: Verwendete EHT-Parameter. Vgl. Text.

Bezeichnung	Parameter	Lit.
BCP I	r_{CC}(Ring)=1.507 r_{CC}(zentral)=1.499 r_{CH}=1.103 ∢123=110.5 ∢HCH=110.5 ∢523=120.9	HHT[37]
BCP II	r_{CC}(Ring)=r_{CC}(zentral)=1.517 r_{CH}=1.094 ∢123=115.2 ∢HCH=117.3 ∢523=120.5	BdM[86]
VCP I	r_{CC}(Ring)=r_{CC}(zentral)=1.510 Winkel wie BCP I oder Butadien	dMI[80]
VCP II	r_{CC}(Ring)=1.522 r_{CC}(zentral)=1.475	
Butadien	$r_{C=C}$ = 1.344 r_{CC}=1.467 r_{CH}=1.094 ∢C=CC = 123. ∢C=CH = 119.5	61c,66
1,1'-Di-flour-BCP	wie BCP I, r_{CF} = 1.3	

Tab. D.2: Verwendete Molekülgeometrien. Abstände in [Å], Winkel in [Grad]. Zur Numerierung der Atome im BCP vgl. Abb. D.5.

d) Ergebnisse

Die Potentialkurven der inneren Rotation von BCP, VCP, Butadien und 1,1'-Difluor-BCP (Abb. D.5) wurden mit den semiempirischen quantenmechanischen Näherungsverfahren CNDO/2, INDO und EHT berechnet. Daneben wurden die reduzierten Mulliken-Überlappungspopulationen (EHT) sowie die partiellen Atomladungen und das daraus folgende Molekül-Dipolmoment (mit x-, y- und z-Komponenten) (CNDO/2, INDO) in Abhängigkeit vom Diederwinkel der inneren Rotation untersucht.

Um den quantitativen Einfluß der Molekülstruktur auf die einzelnen Parameter der Torsionspotentialkurve zu verdeutlichen, wurden die Untersuchungen am BCP und VCP mit jeweils zwei Molekülgeometrien (I und II) durchgeführt, die sich vor allem in der Länge der CC-Bindungen unterscheiden (vgl. Tab. D.2)

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in den Abb. D.1 bis D.4 und in den Tab. D.3 bis D.11 zusammengefaßt. Aus Abb. D.5 ist die Numerierung der Atome und die Definition der Koordinatenachsen (Rechssystem) der vier behandelten Verbindungen ersichtlich. Die Tabellen D.3, D.5, D.7 und D.9 enthalten die charakteristischen Parameter der Torsionspotentialkurven der Abb. D.1 bis D.4. Die in Tab. D.11 aufgeführten reduzierten Mulliken-Überlappungspopulationen sind ein Maß für die Summe aus σ- und π-Elektronendichte der entsprechenden Bindungen. Die aus den ZDO-Rechnungen erhaltenen Elemente der Dichtematrix für die jeweilige CC-Zentralbindung der vier untersuchten Moleküle sind ohne nähere Analyse und Besprechung in Tab. D.4, D.6, D.8 und D.10 angegeben.

Bicyclopropyl (Abb. D.1)

I. Torsionspotential (Tab. D.3). Mit allen drei semiempirischen Rechenmodellen wird für das BCP ein dreizähliges Torsionspotential mit Energieminima in der gauche- und der s-trans-Konformation vorausgesagt. Dieses Ergebnis stimmt voll mit den experimentellen Befunden (vgl. Kapitel B) sowie mit der INDO-Rechnung (Geometrie II) von Pelissier und Labarre[89] überein.

Der berechnete Diederwinkel des gauche-Konformeren liegt der CNDO, INDO-Rechnung zufolge mit 52 - 54° höher als der beobachtete Wert von 48.7°, während die EHT-Rechnung einen gauche-Diederwinkel von 45° voraussagt. Größere Unterschiede zwischen ZDO- und EHT-Ergebnis erhält man für den Torsionswinkel der gauche-Barriere mit 120 - 125° gegenüber 76 - 80°.

Die absolute Abweichung zwischen den mit Geometrie I und Geometrie II berechneten relativen Energiebeträgen beträgt im Durchschnitt für alle drei Rechenmodelle etwa 200 - 300 cal/Mol. Dieser Betrag macht nur etwa 10 % der Gesamthöhe der CNDO- und INDO-Potentialbarrieren aus; er ist aber groß genug, um das Vorzeichen der gauche/trans-Isomerisierungsenergie umzukehren:

Die CNDO/INDO-Isomerisierungsenergie bewegt sich zwischen -105 und +250 cal/Mol, wobei die mit der genaueren BCP-Geometrie I erhaltenen Werte (-50 bzw. -105 cal/Mol) näher am experimentellen Wert von -160 cal/Mol (flüssige Phase) liegen als diejenigen, welche mit der weniger differenzierten Struktur II (alle CC-Abstände gleich) berechnet wurden (+250 bzw. +140 cal/Mol). Eine unrealistisch große Destabilisierung des gauche-Rotameren von 2.85 kcal/Mol gegenüber dem s-trans-Rotameren folgt aus der EHT-Rechnung.

Die ZDO-Vorhersage für die s-cis-Potentialbarriere beträgt - in guter Übereinstimmung für Strukturmodell I und II - 2.16 bis 2.36 kcal/Mol, während sich der berechnete Wert der gauche-Barriere insgesamt von 870 bis 1380 cal/Mol erstreckt. Das EHT-Modell liefert 5.2 - 5.4 kcal/Mol bzw. 4.1 - 4.2 kcal/Mol für s-cis- bzw. gauche-Barriere. Es ist bemerkenswert und mag ein Zufall sein, daß die Differenz aus s-cis- und gauche-Potentialbarriere mit 1.2 kcal/Mol hier etwa die gleiche ist wie in der CNDO/INDO-Näherung.

Wendet man die bisherigen Erfahrungen mit semiempirischen quantenmechanischen Rechnungen - wonach die ZDO-Barrieren zu klein und die EHT-Barrieren meist zu groß vorausgesagt werden (vgl. Abschn. b) - auf die vorliegenden Ergebnisse an, so läßt sich zusammenfassend für das BCP eine s-cis-Barriere von 3 - 4 kcal/Mol und eine gauche-Barriere von 2 - 3 kcal/Mol als die wahrscheinlichsten Werte angeben.

II. Ladungsverteilung, Dipolmoment (Tab. D.3). Dem CNDO-Modell zufolge tragen alle Wasserstoffatome außer den beiden an den CC-Zentralatomen sitzenden eine positive Teilladung. Gleichzeitig werden die beiden zentralen Kohlenstoffatome als positiv polarisiert vorausgesagt im Gegensatz zu den vier äußeren Ring-Kohlenstoffatomen. Das bedeutet, daß die beiden inneren CH-Bindungen umgekehrt polarisiert sind wie alle anderen CH-Bindungen.

Das INDO-Modell schreibt allen Wasserstoffatomen eine negative, allen Kohlenstoffatomen eine positive Teilladung zu. Fast genau umgekehrt, jedoch dem Betrag nach etwa 5 mal so groß wie in der INDO-Näherung ist die Polarisierung der CH-Bindungen der EHT-Rechnung zufolge.

Der Befund, daß die beiden zentralen Wasserstoffatome eine größere negative Teilladung tragen als die anderen Wasserstoffatome, ist allen drei Modellen gemeinsam. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung, daß bei der Photochlorierung von BCP nur die beiden inneren Wasserstoffatome angegriffen werden[227].

Die mit den beiden ZDO-Methoden berechneten Dipolmomente stimmen miteinander in Betrag und Richtung gut überein, wobei in allen Konformationen des BCPs der Dipolmomentvektor des einzelnen Cyclopropanrings etwa von der Mitte der Bindung (5,6) zum Atom 2 (d.h. definitionsgemäß vom negativen zum positiven Pol) zeigt. In der s-trans-Konformation von BCP verschwinden alle drei Dipolmomentkomponenten aus Symmetriegründen.

III. Überlappungspopulationen (Tab. D.11). Die mit der EHT-Methode berechnete reduzierte Überlappungspopulation der CC-Zentralbindung im BCP nimmt von der s-cis-Konformation (0.800) über die gauche-Konformation (0.803) zur s-trans-Konformation (0.810) stufenweise zu. Demgegenüber bleibt die Überlappungspopulation der beiden seitlichen CC-Ringbindungen (2,5) und (3,7) mit einem Wert von 0.667 in der s-cis- und der s-trans-Form näherungsweise konstant. Das gleiche gilt für die beiden peripheren CC-Ringbindungen (5,6) und (7,8), für die ein durchschnittlicher Wert von 0.653 berechnet wird. Die $(\sigma + \pi)$-Population der zentralen CH-Bindungen ist in der sterisch ungünstigen s-cis-Konfor-

mation am größten und nimmt in der gauche-Konformation ein Minimum an.

Ungewöhnlich ist folgendes Ergebnis: In der gauche-Form ($\varphi = 45^{o}$) in der sich die beiden seitlichen CC-Ringbindungen (2,6) und (3,8) am nächsten stehen, steigt die ($\sigma + \pi$)-Überlappungspopulation in genau diesen beiden Bindungen von 0.666 (s-cis- und s-trans-Form) auf 0.672 an, während sie gleichzeitig in den beiden anderen seitlichen CC-Ringbindungen (2,5) und (3,7) praktisch konstant bleibt.

Da die σ-Überlappungspopulation so gut wie nicht von der Konformation abhängt, muß die Veränderung der ($\sigma + \pi$)-Überlappungspopulation in der gauche-Form hauptsächlich auf den π-Anteil zurückzuführen sein. Die starke Verzerrung der π-Elektronendichte wird also durch eine konjugative oder auch polarisierende Wechselwirkung der beiden Dreiringe miteinander hervorgerufen.

Tab. D.3: Berechnete Parameter von BCP. Energien in [cal/Mol]. Dipolmomente in [Debye]. Geometrien siehe Tab. D.2. Vgl. auch Abb. D.5. Alle angegebenen Punktladungen und Dipolmomente wurden mit Geometrie I berechnet.
a: Pelissier, Labarre [83], INDO mit Geometrie II.
b: Hehre [90], ab-initio-Rechnung.

Bicyclopropyl		CNDO		INDO		[illegible]		[illegible] Arbeiten	
		Geom. I	Geom. II	Geom. I	Geom. II	Geom. I	Geom. II	[illegible]	b
Torsionswinkel gauche-Minimum	φ_g	52°	53°	54°	53°	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Torsionswinkel gauche-Barriere	$\varphi_g^{\neq}$	122°	120°	25°	125°	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
Isomerisierungs-energie	$V(\varphi_g)-V(180)$	-50	+25[illegible]	-105	+[illegible]0	+28[illegible]0	+2[illegible]70	+[illegible]80	+[illegible]
cis-Barriere	$V(0)-V(\varphi_g)$	2260	2160	2360	2270	[illegible]00	[illegible]220	2[illegible]	
gauche-Barriere	$V(\varphi_g^{\neq})-V(180)$	[illegible]20	1060	[illegible]270	[illegible]70	[illegible]200	[illegible]0	[illegible]0	

		CNDO gauche 55°	CNDO trans 180°	CNDO s-cis 0°	INDO gauche 55°	INDO trans 180°	INDO s-cis 0°	gauche [illegible]5°	trans 180°	s-cis 0°
Punktladungen der Atome	H [illegible],4	1.0[illegible]	1.0[illegible]7[illegible]	[illegible]085	1.0[illegible]	1.028[illegible]	1.02[illegible]	.9646	.965[illegible]	.96[illegible]
	9,17	[illegible]	.99[illegible]	.9977	1.0180	.018[illegible]	[illegible]	.9551	.9548	.955[illegible]
	10,16	.[illegible]6[illegible]	.9970	.997[illegible]	1.0174	1.018[illegible]	[illegible]	.9548	.9[illegible]48	.955[illegible]
	11,15	.996[illegible]	.9964	.[illegible]9	1.01[illegible]	1.0[illegible]79	1.0[illegible]	.954[illegible]	.9540	.947[illegible]
	12,14	[illegible]0	.9964	.[illegible]9	1.0159	1.017[illegible]	[illegible]	.9503	.95[illegible]9	[illegible]
	C [illegible]	[illegible]707	[illegible].9702	[illegible]715	[illegible].9[illegible]0	[illegible]0[illegible]	[illegible].952[illegible]	3.9987	[illegible]	[illegible]
	5,7	[illegible]156	4.0178	[illegible].0[illegible]84	[illegible]	[illegible].9745	3.9760	4.[illegible]06	4.[illegible]	4.[illegible]38
	[illegible]	[illegible]0155	[illegible].0178	4.0[illegible]8[illegible]	[illegible].07[illegible]	[illegible].97[illegible]5	[illegible]	[illegible]161	[illegible]	[illegible]
Dipolmoment-komponenten	x	-.0456	.0	.0	-.05[illegible]8	.0	.0			
	y	-.0[illegible]	.0	-.[illegible]	-.0[illegible]	.0	-.[illegible]5			
	z	.0	.0	.0	.0	.0	.0			
Gesamt-Dipolmoment	$\lvert\vec{\mu}\rvert$	.1052	.0	.[illegible]5[illegible]	.068[illegible]	.0	.1[illegible]			

BCP

Elemente der Dichtematrix

	CNDO				INDO			
	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
	gauche 55°				gauche 55°			
2s	.2950	.0055	-.0056	-.4743	.2914	.0052	-.0061	-.4771
$2p_x$	-.0077	.1709	-.0077	-.0052	-.0080	.1758	-.0076	-.0050
$2p_y$	.0013	-.0076	.1602	-.0104	.0008	-.0084	.1646	-.0100
$2p_z$	.4743	.0055	.0103	-.6477	.4771	.0053	.0099	-.6428
	s-trans 180°				s-trans 180°			
2s	.2943	.0000	-.0154	-.4759	.2908	.0000	-.0150	-.4785
$2p_x$	-.0000	.1808	.0000	.0000	-.0000	.1854	.0000	.0000
$2p_y$	.0154	.0000	.1419	-.0014	.0150	.0000	.1451	-.0013
$2p_z$	.4759	-.0000	-.0014	-.6467	.4785	-.0000	-.0013	-.6419
	s-cis 0°				s-cis 0°			
2s	.2941	.0000	-.0017	-.4745	.2905	.0000	-.0023	-.4772
$2p_x$	-.0000	.1755	-.0000	.0000	.0000	.1805	-.0000	.0000
$2p_y$	-.0017	.0000	.1465	-.0121	-.0023	.0000	.1497	-.0116
$2p_z$	.4745	-.0000	.0121	-.6472	.4772	-.0000	.0116	-.6423

Tab. D.4: Elemente der Dichtematrix (CNDO,INDO) der CC-Zentralbindung von BCP; horizontal: Atom 3, vertikal: Atom 2, vgl. Abb. D.5 Geometrie I.

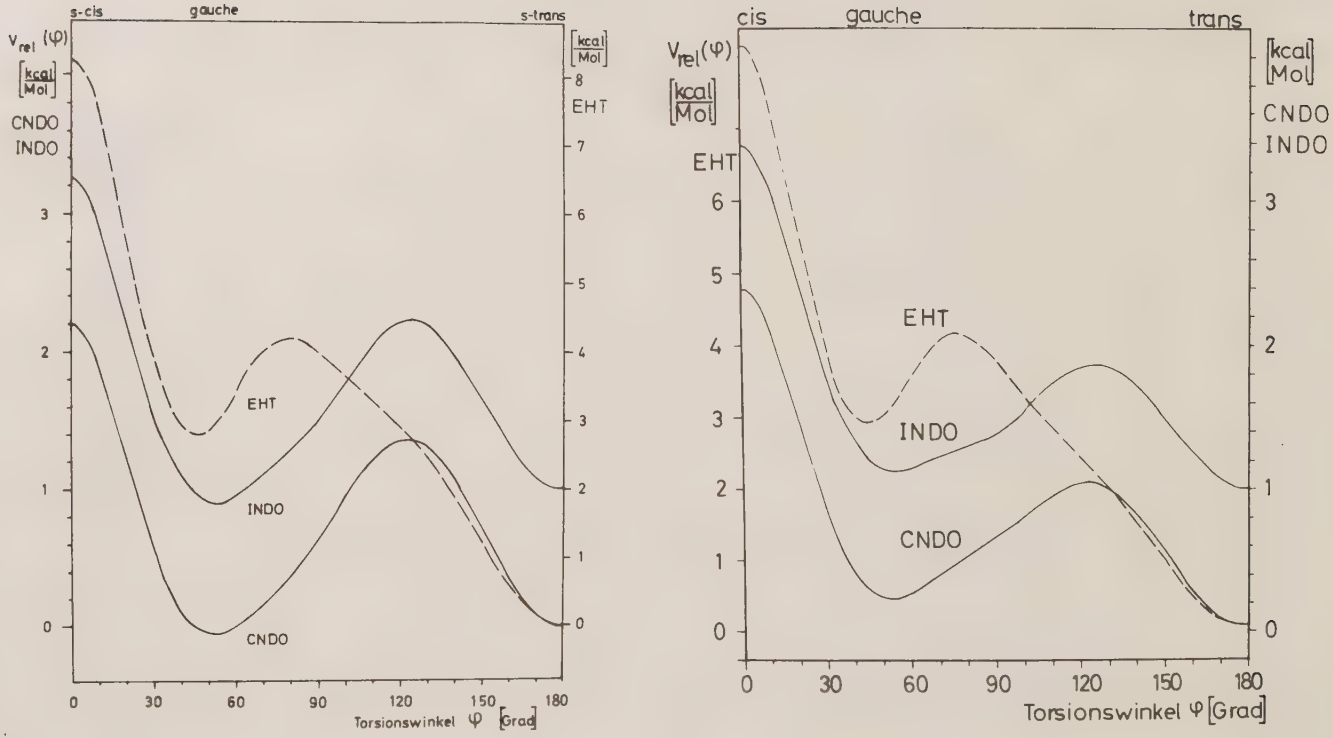


Abb. D.1: Berechnete Torsionspotentialkurven von BCP.
Links: Geometrie I. Rechts: Geometrie II. Vgl. Tab. D.2.

Vinylcyclopropan (Abb. D.2)

I.Torsionspotential (Tab. D.5). Die nach den Methoden CNDO/2, INDO und EHT sowie jeweils mit den beiden Geometrien I und II berechneten Potentialkurven der inneren Rotation von VCP sind qualitativ gleich, denn sie zeigen in allen sechs Fällen Hauptminima für die s-cis- und die s-trans-Konformation sowie ein breites Potentialmaximum für die gauche-Konformation. Die Potentiale sind also in erster Näherung alle zweizählig.

Ein gradueller Unterschied zwischen den Methoden besteht darin, daß das EHT-Verfahren empfindlicher auf eine Änderung der VCP-Struktur als die beiden ZDO-Verfahren:

In der ZDO-Näherung beträgt der Diederwinkel der breiten gauche-Potentialbarriere für beide VCP-Geometrien gleichbleibend 102 bis 104°. In der EHT-Näherung dagegen liegt der Diederwinkel des gauche-Potentialmaximums bei 42° für Geometrie I und bei 98° für Geometrie II. Das von de Meijere und Lüttke[80] beobachtete gauche-Potentialminimum wird also nur vom EHT-Modell wiedergegeben; es ist jedoch nur schwach ausgeprägt.Eine ähnlich große Unsicherheit in der Zähligkeit des berechneten Torsionspotentials hatte sich schon aus den ab-initio-Rechnungen von Hehre[81] ergeben.

Die cis/trans-Isomerisierungsenergie beträgt nach dem ZDO-Modell 720 - 790 cal/Mol für Geometrie I und 960 - 1060 cal/Mol für Geometrie II. Diese Beträge sind, wie erwartet, kleiner als die experimentell ermittelten 1.2 kcal/Mol, bei deren Bestimmung ein gauche/s-trans- oder ein s-cis/s-trans-Gleichgewicht zugrunde lag (vgl. Kapitel B).

Wie beim BCP resultiert auch beim VCP aus dem EHT-Modell eine starke Destabilisierung der s-cis-Form gegenüber der s-trans-Form. Die cis/trans-Energiedifferenz ist mit 2.5 - 2.9 kcal/Mol mehr als doppelt so groß wie der beobachtete Wert.

Für die Energiebarriere(n) der inneren Rotation liegt noch kein experimenteller Wert vor. Nach dem CNDO/INDO-Modell erhält man mit Geometrie I einen kleineren Wert (3050 - 3200 cal/Mol) als mit Geometrie II (3500 - 3700 cal/Mol), während das Ergebnis der EHT-Rechnung mit 5 kcal/Mol erwartungsgemäß stark nach oben abweicht. Der wirkliche Wert für die gauche-Barriere dürfte - der

Erfahrung nach urteilend - zwischen 4 und 5 kcal/Mol liegen.

11. Ladungsverteilung, Dipolmoment (Tab. D.5). Die Ladungsverteilung im VCP zeigt die gleichen Eigenheiten für die drei angewandten Rechenmethoden wie diejenige im BCP:

In der CNDO-Näherung sind auch beim VCP die beiden zentralen CH-Bindungen umgekehrt polarisiert wie alle anderen CH-Bindungen. Die INDO-Näherung sagt für alle H-Atome eine negative Teilladung voraus, während alle C-Atome außer dem äußeren der Doppelbindung eine partielle positive Ladung tragen. Fast genau umgekehrt und dem Betrag nach viel größer ist die mit dem EHT-Modell vorhergesagte Polarisierung der CH-Bindungen, doch auch bei dieser Methode ruht auf dem äußeren C-Atom der Doppelbindung die negative Partialladung.

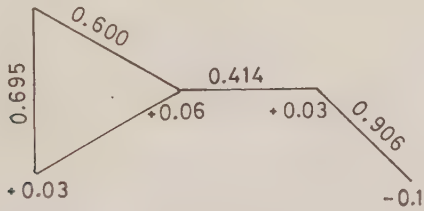
Die CNDO- und INDO-Dipolmomente und ihre Komponenten in Richtung der Koordinatenachsen weichen nur etwa 20 % voneinander ab, wobei aus der CNDO-Rechnung - wie beim BCP - die größeren Beträge erhalten werden. Der Dipolmomentvektor des Dreirings zeigt ähnlich wie beim BCP von der Mitte der Bindung (5,6) zum Kohlenstoffatom der Zentralbindung, und der Dipolmomentvektor der Vinylgruppe zeigt vom endständigen C-Atom zum zentralen C-Atom.

III. Überlappungspopulationen (Tab. D. 11). Wie man auf Grund der beobachteten Atom/Atom-Resonanzintegrale von fixierten BCP-, VCP und Butadien-Einheiten (Tab. A.1) erwarten darf, ist der Betrag der $(\sigma + \pi)$-Überlappungspopulationen der CC-Zentralbindung von VCP (0.84, s-trans) größer als beim BCP (0.81, s-trans).

Die Überlappungspopulation der CC-Zentralbindung des VCPs zeigt eine stärkere Konformationsabhängigkeit als diejenige von BCP. Sie hat mit einem Wert von 0.84 in der s-trans-Form ihr Maximum und mit 0.82 in der gauche-Form (bzw. gauche-Barriere) ihr Minimum, was wiederum mit der Erwartung übereinstimmt.

Im Gegensatz zum BCP ist in der s-trans-Konformation die Gesamtelektronendichte der beiden seitlichen CC-Ringbindungen (2,5) und (2,6) kleiner als die periphere Ringbindung (5,6). Die $(\sigma + \pi)$-Überlappungspopulation der Doppelbindung bleibt in allen drei betrachteten Konformationen mit Werten um 1.29 fast konstant.

Die relativen ($\sigma + \pi$)-Überlappungspopulationen der einzelnen CC-Bindungen von VCP gehen mit den π-Bindungsordnungen der klassischen Hückel-MO-Rechnung von Bespalov[228] parallel. Auch die Differenzen der Partialladungen an den C-Atomen stimmen gut mit denen des HMO-Modells überein (vgl. Skizze):



HMO-π-Bindungsordnungen und Atomladungen von VCP nach Bespalov.

Wie beim BCP wird auch beim VCP vom EHT-Modell eine konjugative bzw. eine polarisierende Wechselwirkung über den Raum zwischen Vinylgruppe und Cyclopropanring vorausgesagt: Die π-Elektronendichte in der gauche-Konformation verlagert sich stark zu derjenigen Seite des Dreirings, die der Doppelbindung (3,13) am nächsten steht, nämlich zur Bindung (2,6). Gleichzeitig kann für die Doppelbindung eine schwache Zunahme der Überlappungspopulation von 1.29 auf 1.30 festgestellt werden.

Tab. D.5: Berechnete Parameter von VCP. Energien in [cal/Mol], Dipolmomente in [Debye]. Geometrien siehe Tab. D.2. Vgl. Abb. D.5. Alle angegebenen Punktladungen und Dipolmomente wurden mit Geometrie I berechnet.
a: Mehre[81], ab-initio-Verfahren mit stark vereinfachter Geometrie, bei der Cyclopropan und Äthylen durch eine 1.52 Å lange Bindung miteinander verknüpft sind. Mit erweitertem Basissatz ergibt sich ein gauche-Minimum bei 65° und ΔE = +1300 cal/Mol.

		[illegible]						[illegible]			[illegible]
		conf. I.		conf. II	[illegible] I		[illegible] II	[illegible]		[illegible] II	
[illegible]ionswinkel gauche – [illegible]	$\varphi^{\neq}_{g}$	[illegible]02°		102°	[illegible]4°		[illegible]4°	[illegible]2[illegible] ([illegible])		[illegible]	[illegible]5° ([illegible]°)
Isomerisierungs-energie	V(0)–V(180)	+1060		+790	+960		+720	+2860		+2[illegible]0	+ [illegible]
gauche-[illegible]	V($\varphi^{\neq}_{g}$)–V(180)	[illegible]200		[illegible]670	[illegible]050		[illegible]520	50[illegible]		[illegible]60	[illegible]
		s-cis 0°	s-trans 180°	gauche 100°	s-cis 0°	s-trans 180°	gauche 100°	s-cis 0°	s-trans 180°	gauche [illegible]0°	
Punktladungen der Atome	H [illegible]	1.0074	[illegible].0015	.9968	[illegible].0277	[illegible].0224	.0[illegible]87	.9632	.96[illegible]	.[illegible]8[illegible]	
	4	.00[illegible]	.9997	1.0057	1.0177	[illegible].0157	[illegible].0225	.9477	.9479	.947[illegible]	
	7	.9888	.9694	.9879	1.0051	1.0055	1.0049	.9330	[illegible]	.9295	
	8	.992[illegible]	.99[illegible]2	.9[illegible]6	[illegible].0079	1.00[illegible]	1.008[illegible]	.937[illegible]	.9379	.[illegible]7[illegible]	
	[illegible]	.9945	.9935	.9958	1.0159	[illegible].0151	1.0[illegible]74	.9528	.95[illegible]0	.95[illegible]	
	10	.9945	.9935	.9962	1.0159	1.0151	1.0[illegible]70	.9528	.9520	.9527	
	11	.9902	.9929	.9935	1.0127	1.0149	.0155	.9509	.95[illegible]	.95[illegible]	
	12	.9902	.9929	.9939	1.0127	1.0149	.0160	.950[illegible]	.95[illegible]	.945[illegible]	
	C 2	[illegible].97[illegible]8	3.9740	3.9769	3.9489	3.9495	3.9522	3.9814	3.9779	[illegible].9849	
	[illegible]	[illegible].9755	3.9764	3.978[illegible]	[illegible].9651	3.9665	[illegible].9670	4.0062	4.0029	4.005[illegible]	
	[illegible]	4.0101	4.0[illegible]8	4.0[illegible]19	[illegible].9680	3.9694	[illegible].9743	4.0843	4.0859	4.07[illegible]5	
	[illegible]	[illegible].0101	[illegible].0[illegible]18	4.0[illegible]71	3.9680	3.9694	3.9692	4.0843	4.0859	[illegible]180	
	[illegible]	[illegible].0708	[illegible].0692	4.0546	4.0344	4.032[illegible]	4.0171	4.2552	4.2506	4.24[illegible]	
Dipolmoment-Komponenten	x	.0	.0	–.1715	.0	.0	–.[illegible]26				
	y	–.2748	.3701	–.0756	–.22[illegible]2	.3094	–.0489				
	z	–.47[illegible]	–.4675	–.27[illegible]8	–.4167	–.41[illegible]5	–.2340				
Gesamt-Dipolmoment	$\lvert\vec{\mu}\rvert$	.5472	.5963	.[illegible]301	.4718	.5164	.27[illegible]8				

VCP

Elemente der Dichtematrix

	CNDO				INDO			
	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
	s-cis 0°				s-cis 0°			
2s	.3009	.0000	-.0188	-.4698	.2975	.0000	-.0196	-.4725
$2p_x$	.0000	.2387	.0000	-.0000	.0000	.2389	.0000	-.0000
$2p_y$	-.0191	.0000	.1434	.0092	-.0198	-.0000	.1469	.0097
$2p_z$	.4797	.0000	-.0134	-.6427	.4827	.0000	-.0146	-.6379
	s-trans 180°				s-trans 180°			
2s	.2978	-.0000	-.0017	-.4718	.2948	-.0000	-.0017	-.4741
$2p_x$	-.0000	.2400	.0000	-.0000	-.0000	.2396	.0000	.0000
$2p_y$	.0047	.0000	.1393	.0164	.0037	.0000	.1429	.0157
$2p_z$	.4811	-.0000	.0193	-.6424	.4834	-.0000	.0199	-.6377
	gauche 100°				gauche 100°			
2s	.2998	-.0064	.0178	-.4699	.2965	-.0096	-.0158	-.4724
$2p_x$	-.0148	.1558	-.0046	-.0087	-.0165	.1638	.0099	-.0061
$2p_y$	.0087	-.0044	.1928	-.0122	-.0068	.0102	.1914	.0135
$2p_z$	.4807	-.0166	-.0046	-.6428	.4832	-.0165	.0066	-.6379

Tab. D.6: Elemente der Dichtematrix (CNDO,INDO) der CC-Zentralbindung von VCP; horizontal: Atom 3, vertikal: Atom 2, vgl. Abb. D.5, Geometrie I.

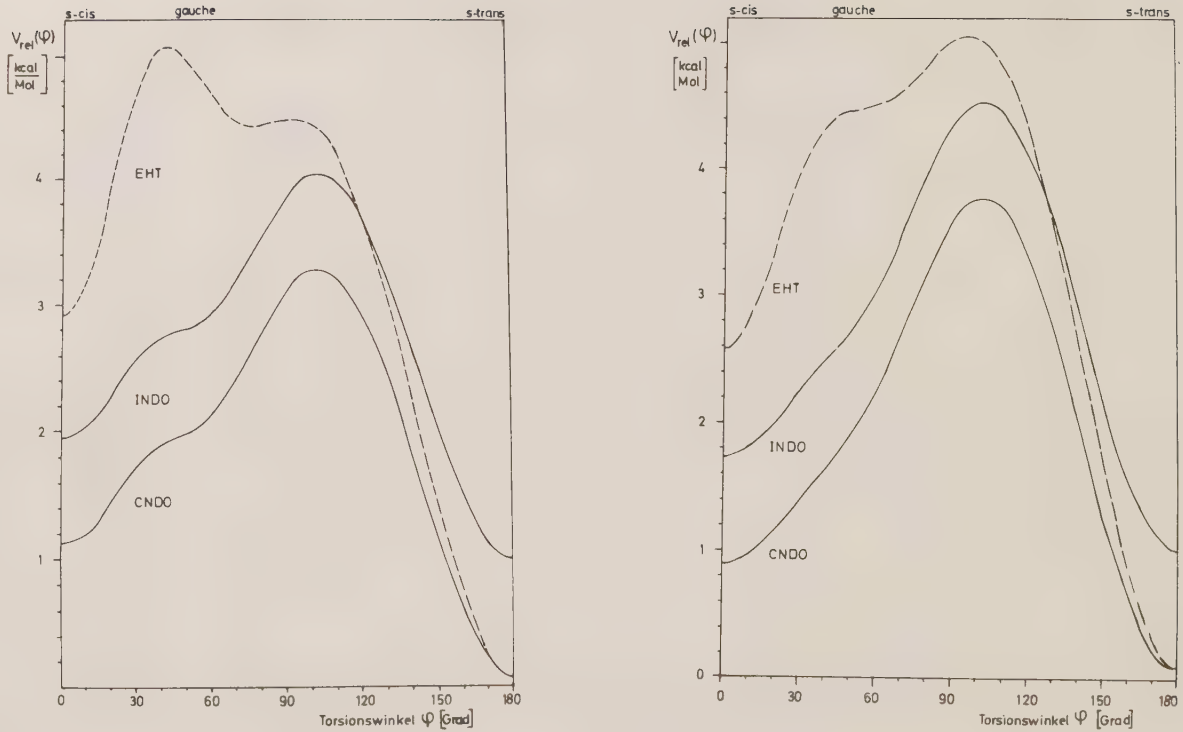


Abb. D.2: Berechnete Torsionspotentialkurven von VCP.
Links: Geometrie I. Rechts: Geometrie II, Vgl. Tab. D.2.

Butadien-1,3 (Abb. D.3).

I. Torsionspotential (Tab. D.7). Eine CNDO/2-Untersuchung der inneren Rotation von Butadien hatten schon Gropen und Seip[220] vorgelegt; eine CNDO/BW-Behandlung des Problems von Weber und Gerdil[219], bei der auch die Geometrie von Butadien in jedem Punkt der Torsionspotentialkurve optimiert wurde, wurde kurz vor Fertigstellung dieser Arbeit bekannt. Die Befunde dieser Autoren stimmen mit dem von uns mit CNDO- und INDO-Rechnungen erhaltenen Torsionspotential des Butadiens überein und stehen gleichermaßen im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen (Kapitel B): Zwar wird das beobachtete gauche/s-trans-Konformerengleichgewicht richtig wiedergegeben, doch zeigen die berechneten Energiebeträge eine falsche Tendenz an.

Gropen und Seip schließen aus diesem Versagen der ZDO-Näherung, daß der Konjugationseffekt zu wenig berücksichtigt wird. Diese Erkenntnis wird gestützt durch die Erfahrung, daß die CNDO-Methode den Unterschied zwischen $C(sp^2)$-$C(sp^2)$- und $C(sp^3)$-$C(sp^3)$-Bindungslängen nicht wiederzugeben vermag[215,202,201].

Die mit der EHT-Methode erhaltene Torsionspotentialkurve des Butadiens stimmt dagegen mit der beobachteten und den aus ab-initio-Rechnungen erhaltenen auch quantitativ sehr gut überein: Die vorausgesagten Diederwinkel von gauche-Potentialminimum und gauche-Barriere betragen 35° und 95°, die berechnete gauche/s-trans-Isomerisierungsenergie beträgt 2700 cal/Mol (experimenteller Wert: 2100 cal/Mol), und der Wert für die s-cis- bzw. gauche-Barriere wird zu 880 bzw. 5140 cal/Mol (experimentell: ca. 5 kcal/Mol) vorausgesagt.

II Ladungsverteilung, Dipolmoment (Tab. D.7). Die von den einzelnen Rechenmodellen vorhergesagte Tendenz für die Ladungsverteilung im Butadien ist die gleiche wie beim BCP und VCP:

Die CNDO-Näherung schreibt wie das EHT-Modell allen Wasserstoffatomen eine positive, die INDO-Näherung eine negative Teilladung zu. Mit allen drei angewandten Rechenverfahren wird die Polarisierung der CC-Doppelbindung übereinstimmend wiedergegeben: die beiden äußeren C-Atome des Butadiens sind in allen Konforma-

tionen stärker negativiert als die beiden inneren.

Experimentell konnte das Dipolmoment wegen der geringen Konzentration des gauche-Konformeren durch Messung der Dielektrizitätskonstanten bisher nur zu Debye bestimmt werden[229]. Die für die gauche-Konformation berechneten Werte betragen 0.43 Debye (CNDO, $\varphi = 55^{\circ}$) und 0.32 Debye (INDO, $\varphi = 50^{\circ}$). Für die s-cis-Konformation wird ein Gesamt-Dipolmoment von 0.19 Debye (CNDO) bzw. 0.15 Debye (INDO) vorausgesagt. Beide Werte stimmen mit den 0.12 - 0.16 Debye, die Brown, Burden und Mohay[230] in einem VESCF-Verfahren erhalten haben, gut überein.

Der Dipolmomentvektor der isolieretn Vinylgruppe hat die gleiche Richtung wie im VCP; er zeigt von dem äußeren Kohlenstoffatom zu zentralen. Das Dipolmoment in der s-trans-Form ist aus Symmetriegründen gleich Null.

III. Überlappungspopulationen (Tab. D.11). Übereinstimmend mit der Erwartung wird die $(\sigma + \pi)$-Überlappungspopulation der CC-Zentralbindung des Butadiens mit einem Wert von 0.89 in der s-trans-Form größer vorausgesagt als beim BCP (0.81) und beim VCP (0.84). Gleichermaßen fällt der entsprechende Wert für die Doppelbindung vom VCP (1.29) zum Butadien ab (1.26), während die Konformationsabhängigkeit der Elektronendichte - insbesondere der CC-Zentralbindung - gegenüber dem BCP und VCP stark ansteigt:

Die $(\sigma + \pi)$-Überlappungspopulation der CC-Zentralbindung ist mit einem Wert von 0.89 in der s-trans-Konformation am größten, fällt im gauche-Potentialmaximum auf 0.84 ab und steigt dann über die gauche-Form (0.87) zur s-cis-Form auf 0.88 an. Genau umgekehrt, aber nur etwa halb so groß ist die Änderung der Population der beiden Doppelbindungen in Abhängigkeit von der Konformation.

Alle genannten Werte stimmen mit denjenigen aus der EHT-Rechnung von Hoffmann[189] - soweit dort ermittelt - ausgezeichnet überein.

Tab. D.7: Berechnete Parameter von Butadien-1,3. Energien in [cal/Mol], Dipolmomente in [Debye] . Geometrie siehe Tab. D.2 . Vgl. auch Abb. D.3.
a: ab-initio-Rechnung von Skancke, Boggs[76]
b: ab-initio-Rechnung von Pincelli, Cadioli, Lévy[74]
c: CNDO/2-Rechnung von Gropen, Seip[220]
d: ab-initio-Rechnung von Radom, Pople[75] . Die cis-Barriere beträgt hier 2100 cal/Mol.
e: CNDO/2-Rechnung von Weber und Gerdil[219] .

Butadien-1,3		CNDO	INDO	EHT	Andere Arbeiten a,d	b	c	e
Torsionswinkel gauche-Minimum	φ_g	56°	50°	35°	40°	40°	60°	60°
Torsionswinkel gauche-Barriere	$\varphi_g^{\neq}$	132°	118°	95°	100°	100°	125°	120°
Isomerisierungs-energie	$V(\varphi_g)-V(180)$	-620	-260	+2690	+3400	+2500	-550	-500
cis-Barriere	$V(0)-V(\varphi_g)$	1920	1580	880	1700	800	1700	1600
gauche-Barriere	$V(\varphi_g^{\neq})-V(180)$	390	900	5140	6700	7500	500	500

			gauche 55°	s-trans 180°	gauche 50°	s-trans 180°	gauche 30°	s-trans 180°	gauche 100°
Punktladungen der Atome	H	1,4	.9956	.9987	1.0146	1.0157	.9457	.9485	.9365
		6,8	.9846	.9850	1.0018	1.0018	.9333	.9360	.9358
		7,9	.9905	.9904	1.0072	1.0078	.9366	.9368	.9355
	C	2,3	3.9759	3.9822	3.9597	3.9643	4.0011	4.0092	3.9706
		5,10	4.0534	4.0436	4.0167	4.0104	4.1833	4.1695	4.2215
Dipolmoment-Komponenten		x	-.1992	.0	-.1343	.0			
		y	-.3827	.0	-.2881	.0			
		z	.0	.0	.0	.0			
Gesamt-Dipolmoment		$\lvert\vec{\mu}\rvert$	.4314	.0	.3179	.0			

Butadien-1,3

Elemente der Dichtematrix

	CNDO				INDO			
	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
	s-cis 0°				s-cis 0°			
2s	.3125	-.0000	-.0235	-.4817	.3118	.0000	-.0241	-.4844
$2p_x$	-.0000	.2977	.0000	-.0000	.0000	.2975	.0000	.0000
$2p_y$	-.0235	.0000	.1548	.0134	-.0241	.0000	.1590	.0147
$2p_z$	.4817	.0000	-.0134	-.6266	.4844	.0000	-.0147	-.6222
	gauche 55°				gauche 50°			
2s	-.2886	.0000	.0000	.3013	.3121	-.0053	-.0240	-.4840
$2p_x$	.0000	-.1682	.0000	.0000	-.0150	.2538	-.0472	-.0033
$2p_y$	.0000	.0000	-.1682	.0000	-.0195	-.0262	.1922	.0168
$2p_z$	-.3013	.0000	.0000	.2567	.4640	-.0150	-.0089	[illegible]
	s-trans 180°				s-trans 180°			
2s	.3136	-.0000	-.0033	-.4824	.3102	.0000	-.0027	-.4847
$2p_x$	-.0000	.3002	.0000	.0000	.0000	.3000	.0000	-.0000
$2p_y$	.0033	.0000	.1500	.0229	.0027	.0000	.1542	.0231
$2p_z$	.4824	-.0000	.0229	-.6273	.4847	.0000	.0231	-.6230

Tab. D.8: Elemente der Dichtematrix (CNDO und INDO) der CC-Zentralbindung von Butadien-1,3; horizontal: Atom 3 , vertikal: Atom 2, vgl. Abb. D.5.

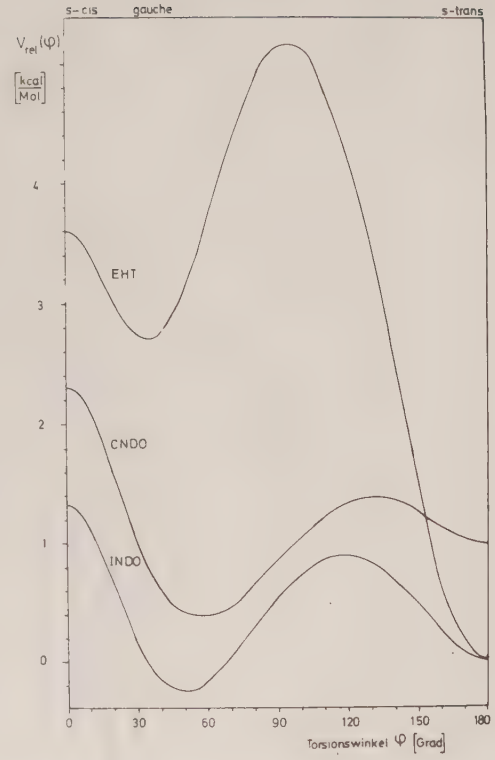


Abb. D.3: Berechnete Torsionspotentialkurven von Butadien.

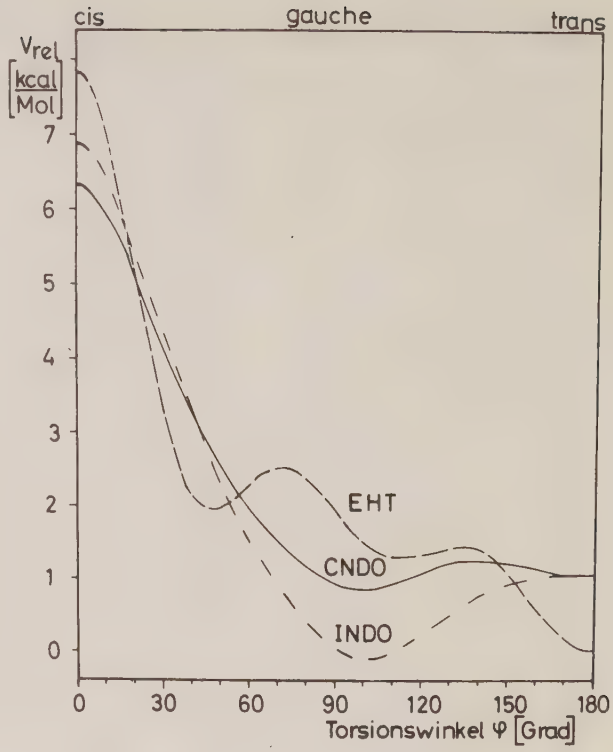


Abb. D.4: Berechnete Torsionspotentialkurven von 1,1'-Difluor-Bicyclopropyl.

1,1'-Difluor-Bicyclopropyl (Abb. D.4)

1,1'-Difluor-BCP wurde in die Reihe der untersuchten Moleküle mit aufgenommen, weil der Effekt des stark elektronegativen Substituenten Fluor mit seinen freien Elektronenpaaren direkt an der CC-Zentralbindung eine interessante Veränderung des Konformationsverhaltens gegenüber demjenigen des unsubstituierten BCPs versprach.

I. Torsionspotential (Tab. D.9). CNDO/2- und INDO-Torsionspotential von 1,1'-Difluor-BCP zeigen beide einen sehr breiten Potentialtopf im Winkelbereich zwischen 90 und 180°. Während der CNDO-Rechnung zufolge eine sehr kleine Potentialbarriere von 240 cal/Mol (φ = 137°) die um 160 cal/Mol energieärmere gauche-Form von der stabilen s-trans-Form trennt, sagt die INDO-Rechnung nur das gauche-Konformere als stabil voraus. Die s-trans-Form ist dort um 1.2 kcal/Mol energiereicher als die gauche-Form und liegt im Maximum des Doppelminimum-Potentials.

Der Unterschied zwischen CNDO- und INDO-Modell wird durch den elektronegativen π-Akzeptor Fluor recht deutlich. Wegen der Berücksichtigung bestimmter zusätzlicher Elektronenabstoßungsintegrale wird die s-cis-Potentialbarriere in der INDO-Näherung mit 7.1 kcal/Mol signifikant größer wiedergegeben als in der einfacheren CNDO-Näherung (5.5 kcal/Mol) und in der EHT-Näherung (5.9 kcal/Mol).

Als wichtigste Veränderungen des Torsionspotentials von BCP bei Einführung von zwei Fluor-Substituenten an der Zentralbindung ergeben sich also aus der ZDO-Rechnung:

1. Die s-cis-Barriere steigt auf das dreifache an.
2. Die gauche-Barriere fällt um ca. 2.1 kcal/Mol ab.

Nach den EHT-Rechnungen wirkt sich die Substitution der Zentral-Wasserstoffatome durch Fluor folgendermaßen auf das Konformationsverhalten des BCP aus:

Ein qualitativer Unterschied zwischen der Torsionspotentialkurve des BCP und derjenigen von 1,1'-Difluor-BCP besteht nur darin, daß im letzteren Fall ein zusätzliches Potentialminimum bei einem Diederwinkel von 112° angedeutet wird. Die jeweilige gauche-Form hat mit 45° beim BCP und 48° beim 1,1'-Difluor-BCP einen über-

einsti.enden Diederwinkel, jedoch ist die relative Konformationsenergie des BCPs um 800 cal/Mol höher. Die Anhebung der cis-Barriere von 5.4 kcal/Mol auf 5.9 kcal/Mol ist praktisch unbedeutend. Demgegenüber sinkt die gauche-Barriere - genau wie in der ZDO-Näherung - von 4.0 auf 2.5 kcal/Mol.

Inwieweit die berechneten Ergebnisse signifikant sind und der Wirklichkeit entsprechen, konnte in dieser Arbeit nicht untersucht werden, da noch keine experimentellen Vergleichsdaten zur Verfügung standen.

II. Ladungsverteilung, Dipolmoment (Tab. D.9). Die drei von uns angewandten Rechenmodelle sagen hier im wesentlichen übereinstimmende Ladungsverteilungen voraus:

Der Einfluß des stark elektronegativen Fluors an der Zentralbindung bewirkt, daß auf fast allen Wasserstoffatomen eine positive Teilladung ruht. Die beiden zentralen C-Atome sind stark positiviert während die vier äußeren Ring-C-Atome eine negative partielle Ladung tragen. Das Fluoratom trägt der ZDO-Rechnung zufolge nur etwa 0.25 Ladungseinheiten, während das EHT-Modell 0.75 Ladungseinheiten voraussagt.

Die mit CNDO- und INDO-Näherung berechneten Dipolmomente und ihre Komponenten stimmen wie beim BCP, VCP und Butadien wieder gut miteinander überein. Der Dipolmomentvektor des isoliert gedachten fluorsubstituierten Dreirings zeigt jedoch in genau umgekehrte Richtung wie beim BCP und VCP, nämlich etwa vom Fluoratom zur Mitte der Bindung (5,6). In der gauche-Konformation ergibt sich für das Gesamtdipolmoment von 1,1'-Difluor-BCP 2.30 bzw. 2.44 Debye, in der s-cis-Konformation 3.38 bzw. 3.57 Debye. Das in der s-trans-Konformation verschwindende Dipolmoment folgt aus der Symmetrie des Moleküls.

III. Überlappungspopulationen (Tab. D.11). Die reduzierte $(\sigma + \pi)$-Mulliken-Überlappungspopulation der CC-Zentralbindung von 1,1'-Difluor-BCP legt zwischen derjenigen des VCPs und Butadiens. Die seitlichen CC-Ringbindungen sind mit einem Wert von 0.66 - 0.69 stärker besetzt als die beiden peripheren (5,6) und (7,8) mit 0.63 - 0.64. Gleichzeitig wird eine CF-Überlappungs-

population von 0.29 vorausgesagt.

Wie beim BCP und VCP beobachtet man auch hier eine starke Asymmetrie der $(\sigma + \pi)$-Überlappungspopulationen der Dreiring-CC-Bindungen: In der gauche-Konformation ($\varphi = 45^{\circ}$), in der sich die beiden seitlichen Bindungen (2,6) und (3,8) am nächsten stehen, ist die Überlappungspopulation dieser beiden Bindungen mit 0.6[illegible] gegenüber den beiden anderen seitlichen CC-Ringbindungen (2,5) und (3,7) mit einem Wert von 0.66 erhöht. Allerdings ist der Effekt schwächer als beim unsubstituierten BCP.

e) Diskussion

Eine eingehendere Diskussion über die Befunde erfolgt in Kapitel G im Vergleich mit den Ergebnissen, die mit den anderen in dieser Arbeit angewandten Methoden erhalten wurden.

Tab. D.9: Berechnete Parameter von 1,1'-Difluor-BCP. Energien in [cal/Mol] , Dipolmomente in [Debye] . Geometrie siehe Tab. D.2. Vgl. auch Abb. D.5.

1,1'-Difluor-Bicyclopropyl		CNDO			INDO			EHT		
Torsionswinkel gauche-Minimum	φ_g	100°			100°			48° (112°)		
Torsionswinkel gauche-Barriere	φ_g^*	137°			---			72° (135°)		
Isomerisierungs-energie	$V(\varphi_g)-V(180)$	-160			---			+1980		
cis-Barriere	$V(0)-V(\varphi_g)$	5470			7090			5860		
gauche-Barriere	$V(\varphi_g^*)-V(180)$	240			---			2480		
trans-Barriere	$V(180)-V(\varphi_g)$	---			1230			---		
		gauche	s-trans	s-cis	gauche	s-trans	s-cis	gauche	s-trans	s-cis
Punktladungen der Atome	H 9,15	.9708	.9748	.9708	.9892	.9933	.9885	.9500	.9496	.9496
	10,16	.9720	.9748	.9708	.9899	.9933	.9885	.9493	.9496	.9496
	11,13	.9776	.9774	.9838	.9972	.9966	1.0032	.9505	.9509	.9433
	12,14	.9845	.9774	.9838	1.0043	.9966	1.0032	.9467	.9509	.9433
	C 2,3	3.7997	3.7978	3.9760	3.7551	3.7538	3.7510	3.2075	3.1961	3.1986
	5,7	4.0314	4.0409	4.0455	3.9926	4.0037	4.0096	4.1252	4.1307	4.1366
	6,8	4.0422	4.0409	4.0455	4.0056	4.0037	4.0096	4.1279	4.1307	4.1366
	F 1,4	7.2218	7.2162	7.2037	7.2662	7.2590	7.2462	7.7429	7.7415	7.7424
Dipolmoment-Komponenten	x	-1.4785	.0	-3.3763	-1.5689	.0	-3.5739			
	y	1.7621	.0	.0	1.8697	.0	.0			
	z	.0	.0	.0	.0	.0	.0			
Gesamt-Dipolmoment	$\lvert\vec{\mu}\rvert$	2.3002	.0	3.3763	2.4407	.0	3.5739			

1,1'-Difluor-BC

Elemente der Dichtematrix

	CNDO				INDO			
	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
	gauche 100°				gauche 100°			
2s	.3216	.0153	-.0138	-.4776	.3212	.0194	-.0179	-.4803
$2p_x$	.0110	.1659	-.0048	-.0100	.0142	.1753	-.0061	-.0142
$2p_y$	-.0175	.0018	.1665	-.0117	-.0222	.0023	.1759	-.0138
$2p_z$	.4776	-.0133	-.0078	-.6221	.4803	-.0160	-.0115	-.6130
	s-trans 180°				s-trans 180°			
2s	.3215	-.0048	-.0000	-.4766	.3214	-.0082	-.0000	-.4789
$2p_x$	.0048	.1299	-.0000	-.0126	.0082	.1317	-.0000	-.0164
$2p_y$	.0000	-.0000	.1743	-.0000	-.0000	-.0000	.1788	-.0000
$2p_z$	.4768	-.0126	-.0000	-.6238	.4789	-.0164	-.0000	-.6155
	s-cis 0°				s-cis 0°			
2s	.3204	.0204	.0000	-.4785	.3194	.0241	-.0000	-.4816
$2p_x$	.0204	.1285	.0000	-.0069	.0241	.1306	-.0000	-.0125
$2p_y$	-.0000	.0000	.1703	-.0000	-.0000	-.0000	.1753	-.0000
$2p_z$	.4785	.0069	.0000	-.6206	.4816	.0125	.0000	-.6107

Tab. D.10: Elemente der Dichtematrix (CNDO und INDO) der CC-Zentralbindung von 1,1'-Difluor-BCP; horizontal: Atom 3, vertikal: Atom 2, vgl. Abb. D.5.

Reduzierte ($\sigma + \pi$)-Mulliken-Überlappungspopulationen

EHT

BCP I			gauche 45°	s-trans 180°	s-cis 0°
C,C		2,3	.8033	.8094	.7998
	2,5	3,7	.6662	.6667	.6697
	2,6	3,8	.6718	.6667	.6697
	5,6	7,8	.6545	.6526	.6537
C,H	2,1	3,4	.8079	.8086	.8114

VCP I			gauche- Max. 40°	s-trans 180°	s-cis 0°
C,C		2,3	.8200	.8375	.8312
		2,5	.6468	.6490	.6515
		2,6	.6684	.6490	.6515
		5,6	.6585	.6645	.6670
		3,13	1.2991	1.2889	1.2938
C,H		2,1	.8062	.8119	.8115
		3,4	.7978	.7997	.7998

Butadien-1,3			gauche 30°	s-trans 180°	s-cis 0°	gauche- Max. 100°
C,C		2,3	.8729	.8877	.8794	.8400
	2,10	3,5	1.2693	1.2609	1.2680	1.2786
C,H	2,1		3,4	.7983	.8026	.8018	.7907

1,1'-Difluor-BCP			gauche 45°	s-trans 180°	s-cis 0°
C,C		2,3	.8465	.8430	.8374
	2,5	3,7	.6839	.6835	.6897
	2,6	3,8	.6912	.6835	.6897
	5,6	7,8	.6385	.6331	.6342
C,F	2,1		3,4	.2890	.2952	.2911

Tab. D.11: Reduzierte ($\sigma + \pi$)-Mulliken-Überlappungspopulationen (EHT) von BCP, VCP, Butadien und 1,1'-Difluor-BCP. Vgl. Abb. D.5.

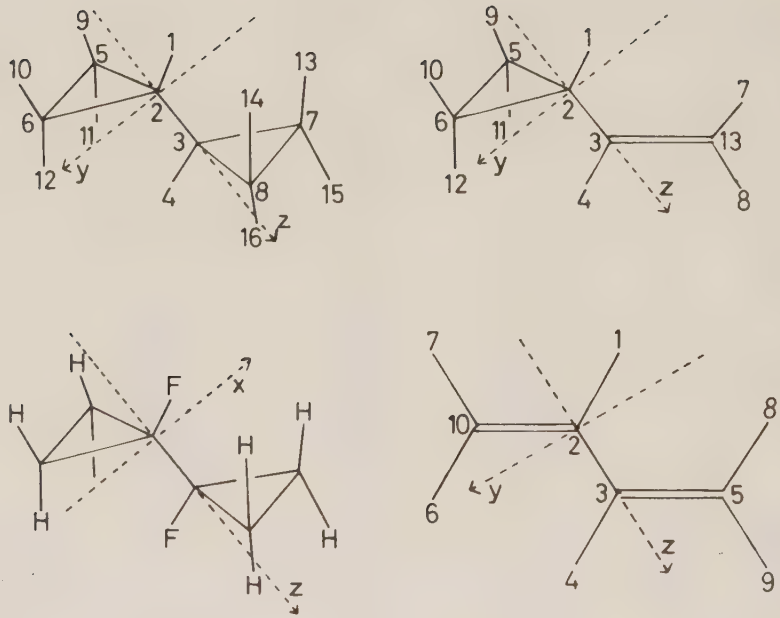


Abb. D.9: Numerierung der Atome und Definition des Koordinatensystems (Rechssystem) beim BCP, VCP Butadien und 1,1'-Difluor-BCP. Bei allen vier Molekülen liegt Atom 2 im Ursprung, Atom 3 auf der positiven z-Achse. Beim BCP, VCP und Butadien geht die y,z-Ebene durch die Atome 1,2 und 3; sie steht beim BCP und VCP also senkrecht auf dem linken Dreiring und liegt beim Butadien in der linken Äthylenebene. Die Numerierung von 1,1'-Difluor-BCP ist die gleiche wie beim BCP; die x,z-Ebene steht dort senkrecht auf dem linken Dreiring. Bei der inneren Rotation um die zentrale Bindung (2,3) bleibt bei allen vier Molekülen das linke Fragment starr, das rechte dreht sich. Der Bereich des Torsionswinkels von 180° (s-trans) bis 0° (s-cis) wird durch eine Drehung des rechten Fragmentes um die z-achse im Uhrzeigersinn (Blickrichtung positive z-Achse) dargestellt.

E. IR-spektroskopische Untersuchungen

a) Einführung

Die IR-Intensitätsmessung bei unterschiedlichen Temperaturen ist ein vielfach angewandtes Verfahren zur Bestimmung der Enthalpie- und Entropiedifferenzen zwischen Rotationsisomeren, die in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht miteinander stehen[51]. Sie sollte daher als experimentelle Methode die mit der klassischen Molekülmechanik (Kapitel C) und der halbempirischen Quantenmechanik (Kapitel D) gewonnenen Erkenntnisse über das Konformationsverhalten des BCP ergänzen. Durch eine Gegenüberstellung von berechneten und beobachteten Molekülparametern sollte damit auch gleichzeitig die Frage beantwortet werden können, wie weit die auf halbtheoretischem Wege ermittelten Torsionspotentialkurven des BCP der Wirklichkeit nahekommen.

Als erstes Ziel der IR-spektroskopischen Untersuchungen ergab sich somit die Bestimmung der Enthalpiedifferenz ΔH und der Entropiedifferenz ΔS zwischen den beiden Rotationsisomeren von BCP, der gauche- und der s-trans-Form.

Die breite Anwendung der IR-Intensitätsmethode auf Konformationsprobleme ließ einen Mangel deutlich zutage treten, der sich bei der Untersuchung feinerer Effekte als sehr schwerwiegend herausgestellt hat:

Die mit anderen, unabhängigen experimentellen Methoden gewonnenen entsprechenden Energieparameter liegen oft nicht mehr innerhalb derjenigen Fehlergrenzen, die durch die Streuung der IR-Intensitätsdaten bestimmt sind[52]. Daraus ergab sich eine weitere Zielsetzung für die IR-spektroskopischen Untersuchungen dieser Arbeit:

Am Beispiel des BCP sollte eine nähere systematische Untersuchung der Auswertemethodik von IR-Intensitätsdaten zur Bestimmung von Isomerisierungsenthalpien und -entropien vorgenommen werden, um stichhaltigere Aussagen über die Fehlergrenzen der so ermittelten ΔH- und ΔS-Werte zu gewinnen.

b) Herleitung der Gleichungen zur exakten Bestimmung von ΔH und ΔS

Der im folgenden behandelte Spezialfall des gauche/trans-Gleichgewichts von BCP ist allgemein gefaßt und beliebig auf andere Isomerengleichgewichte ausdehnbar.

Wir betrachten das Gleichgewicht

$$BCP_{s\text{-}trans} \rightleftharpoons BCP_{gauche}$$

dessen temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante K gegeben ist durch

$$K = \frac{c_g}{c_t} \qquad (1)$$

Dabei verstehen wir definitionsgemäß unter c_g die Summe der Konzentrationen c_{g1} und c_{g2} der BCP-Moleküle, die in den beiden IR-spektroskopisch nicht unterscheidbaren, enantiomeren gauche-Konformationen $gauche_1$ und $gauche_2$ (Abb. A.6) vorliegen; also

$$c_g = c_{g1} + c_{g2} \qquad (2)$$

c_t ist die Konzentration der in der s-trans-Konformation vorliegenden BCP-Moleküle. Die Gleichgewichtskonstante K hängt mit der Enthalpiedifferenz ΔH, der Entropiedifferenz ΔS und der Temperatur T zusammen durch

$$\Delta H - T \cdot \Delta S = -R \cdot \ln K \qquad (3)$$

oder, umgeformt,

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \qquad (4)$$

Nimmt man an, ΔH sei im betrachteten relativ kleinen Temperaturintervall konstant - daraus folgt gleichzeitig ΔS = const*) - , dann lassen sich die beiden unbekannten ΔH und ΔS aus (4) bestimmen, wenn K bei mindestens zwei verschiedenen Temperaturen bekannt ist.

Zur spektralphotometrischen Bestimmung dieser Größen liefert das Lambert-Beersche Gesetz die Beziehung

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \ln(I_o/I)_\nu \, d\nu \cdot c \cdot d \qquad (5)$$

zwischen der zu messenden integralen Banden-Absorptionsintensität E und der gesuchten Konzentration c, wobei d die Schichtdicke und ε den integralen Extinktionskoeffizienten bezeichnen; $\ln(I_o/I)_\nu$ ist die Extinktion bei der Frequenz ν. Mit

$$E_g = \varepsilon_g \, c_g \, d \qquad E_t = \varepsilon_t \, c_t \, d \qquad (6)$$

ergibt sich K aus (1) zu

$$K = \frac{E_g}{E_t} \frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_g} \qquad (7)$$

und aus (4) wird damit

$$\ln \frac{E_g}{E_t} + \ln \frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_g} = - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \qquad (8)$$

ΔH und ΔS berechnen sich demnach aus Steigung m und Ordinatenabschnitt b der sich im lnK,1/T-Diagramm ergebenden Geraden $\ln K = m \cdot (1/T) + b$ wie folgt:

$$\Delta H = -R \cdot m = -R \left[\frac{d\ln(E_g/E_t)}{d(1/T)} + \frac{d\ln(\varepsilon_t/\varepsilon_g)}{d(1/T)} \right]^{**)} \qquad (9)$$

---

*) $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

**) Diese Formulierung bedeutet nicht, daß sich beim Auftragen von $\ln(E_g/E_t)$ bzw. $\ln(\varepsilon_g/\varepsilon_t)$ gegen 1/T jeweils eine Gerade ergeben muß.

$$\Delta S = + R \cdot b = +R \left[\ln \frac{E_g}{E_t} + \ln \frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_g} \right]_{\frac{1}{T} = 0} \qquad (10)$$

Zur exakten Bestimmung von ΔH und ΔS muß also neben der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der integralen Bandenintensitäten E_g/E_t auch die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_g/\varepsilon_t$ der betreffenden gauche- und trans-Banden bekannt sein.

Während die Bandenintensitäten E_g und E_t bei jeder Temperatur direkt meßbar sind, kann die in (9) und (10) verlangte Beziehung $\varepsilon_g/\varepsilon_t = f(T)$ bzw. $\ln (\varepsilon_g/\varepsilon_t) = f(1/T)$ nur indirekt bestimmt werden. Der Grund dafür ist, daß die Änderung der beobachteten Absorptionsintensitäten von gauche- und trans-Bande nicht allein von der Temperaturabhängigkeit der entsprechenden Extinktionskoeffizienten ε_g und ε_t verursacht wird, sondern auch von der unbekannten Temperaturabhängigkeit der Rotamerenverteilung.

c) Verfahren zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten

Die gesuchten Funktionen $\varepsilon_g(T)$ und $\varepsilon_t(T)$ lassen sich ermitteln, wenn man die Beziehung [231]

$$c_g(T) + c_t(T) = c_{ges}(T) \qquad (11)$$

zu Hilfe nimmt, die für alle Temperaturen gilt. $c_{ges}(T)$ ist die (über die Dichte und die Schichtdicke) temperaturabhängige Gesamtkonzentration aus gauche- und s-trans-Konformeren von BCP. Drückt man die Isomerenkonzentrationen $c_g(T)$ und $c_t(T)$ wieder durch die spektroskopischen Größen des Lambert-Beerschen Gesetzes (5) bzw. (6) aus und setzt diese in (11) ein, so erhält man nach Umformung

$$\frac{A_g(T)}{\varepsilon_g(T)\, c_{ges}(T)\, d(T)} + \frac{A_t(T)}{\varepsilon_t(T)\, c_{ges}(T)\, d(T)} = 1 \qquad (12)$$

Wenn nun für alle Meßpunkte im betrachteten Temperaturbereich Schichtdicke $d(T)$ und Gesamtkonzentration $c_{ges}(T)$ bzw. Dichte $\rho(T)$ bekannt sind, dann lassen sich die gemessenen Bandenintensitäten $E_g(T)$ und $E_t(T)$ durch

$$\bar{E}_g(T) = \frac{E_g(T)}{c_{ges}(T)\cdot d(T)} \qquad \bar{E}_t(T) = \frac{E_t(T)}{c_{ges}(T)\cdot d(T)} \tag{13}$$

in die "normierten" Bandenintensitäten $\bar{E}_g(T)$ und $\bar{E}_t(T)$ überführen. Diese meßbaren Größen $\bar{E}_g$ und $\bar{E}_t$ hängen wegen $x_g = c_g/c_{ges}$ und $x_t = c_t/c_{ges}$ nach (6) nur noch vom jeweiligen Molenbruch x und Extinktionskoeffizienten ε ab:

$$\bar{E}_g(T) = x_g(T)\cdot\varepsilon_g(T) \qquad \bar{E}_t(T) = x_t(T)\cdot\varepsilon_t(T) \tag{14}$$

Durch die Normierung (13) werden die beiden Effekte der Temperatur auf die Bandenintensitäten E_g und E_t, die von der Änderung der Schichtdicke der Küvette und der Dichte der durchstrahlten Substanz mit der Temperatur herrühren, mit Hilfe der separaten Meßgrößen $d(T)$ und $\rho(T)$ bzw. $c_{ges}(T)$ ausgeschaltet.

Mit (6) und (13) vereinfacht sich (12) zu

$$\frac{\bar{E}_g(T)}{\varepsilon_g(T)} + \frac{\bar{E}_t(T)}{\varepsilon_t(T)} = 1 \tag{15}$$

In dieser Gleichung kommen nur die beiden unbekannten Funktionen $\varepsilon_g(T)$ und $\varepsilon_t(T)$ sowie die Meßgrößen $\bar{E}_g(T)$ und $\bar{E}_t(T)$ vor. Sie ist deshalb nach Umformung zu

$$\bar{E}_g(T) = -\frac{\varepsilon_g(T)}{\varepsilon_t(T)}\cdot\bar{E}_t(T) + \varepsilon_g(T) \tag{16}$$

zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten geeignet:

Beschreibt man die wirklichen Funktionen $\varepsilon_g(T)$ und $\varepsilon_t(T)$ durch die Näherungen f_g und f_t

$$\varepsilon_g(T) \approx f_g(T;\varepsilon_g^0,\varepsilon_g^1,\ldots,\varepsilon_g^n)^{*)}$$
$$\varepsilon_t(T) \approx f_t(T;\varepsilon_t^0,\varepsilon_t^1,\ldots,\varepsilon_t^n) \qquad (17)$$

in denen die Koefizienten $\varepsilon_g^i, \varepsilon_t^i$, i=0,1,...,n zunächst unbekannt sind, dann lassen sich diese durch ein Fehlerquadratverfahren aus (16) bestimmen, wenn die Meßgrößen $\bar{E}_g$ und $\bar{E}_t$ bei mindestens 2n+2 Temperaturen bekannt sind. Bei genügend großer Meßgenauigkeit von T, E_g, E_t, c_{ges} und d können $\varepsilon_g(T)$ und $\varepsilon_t(T)$ somit beliebig genau angenähert werden. Damit sind dann auch ΔH und ΔS nach (8) bzw. (9) und (10) bestimmbar.

Die hier beschriebene allgemeine Methode zur exakten Bestimmung von Isomerisierungsenthalpie- und -entropie enthält und fordert keine a priori Einschränkungen für die Temperaturabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten von gauche- und trans-Bande; jede der beiden Isomerenbanden darf somit einem beliebigen Schwingungstyp angehören. Doch muß es sich dabei um Schwingungen handeln, die nicht mit Schwingungen von anderen Isomeren (auch evtl. dritten) koppeln. Kombinations- oder Obertöne sind also nur dann zulässig, wenn die miteinander koppelnden Grundschwingungen zu dem gleichen Rotationsisomeren gehören.

Der praktischen Anwendbarkeit der beschriebenen Methode sind nicht nur wegen der genannten Voraussetzungen für die Art der bei der Messung zu verwendenden Schwingungen Grenzen gesetzt, sondern vor allem durch die auch heute noch recht unbefriedigende Meßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit der Absorptionsintensitäten von IR-Banden[232,233]. Zum weiteren besteht ein gewisser Konflikt zwischen der eingangs gemachten Annahme ΔH = const. und der Bestrebung, in einem möglichst großen Temperaturbereich zu messen, um maximale Information aus den Meßdaten zu erhalten. Da außerdem der informative Temperaturbereich durch die Natur der zu messenden Substanz (Schmelzpunkt, Siedepunkt, Zersetzungspunkt) nach oben und unten beschränkt ist, werden somit bei vorgegebenen zulässigen Fehlergrenzen für ΔH und ΔS nur wenige Unbekannte ε_g^i

*) Die hochgestellten Zahlen sind Indizes, keine Potenzen.

und ε_t^i bestimmt werden können. Entscheidend wird dabei auch die Wahl der geeigneten analytischen Form (linear, polynomisch, exponentiell usw.) für die Näherungsfunktionen f_g und f_t sein.

Aufklärung über diesen letzten Punkt sollen die im nächsten Abschnitt zusammengefaßten bisherigen experimentellen Ergebnisse über die Temperaturabhängigkeit der integralen Absorptionsintensität (d.h. des integralen Extinktionskoeffizienten) von IR-Banden geben.

a) Bisherige Ergebnisse über die Temperaturabhängigkeit der Intensität von IR-Absorptionsbanden

Mit theoretischen Methoden gewonnene Ergebnisse von Illinger und Freeman[234] sowie Wolkenstein[235] besagen, daß die Intensität von IR-Absorptionsbanden in der Gasphase von der Temperatur unabhängig ist[234] oder mit zunehmender Temperatur schwach ansteigt[235], was auch experimentell im wesentlichen bestätigt werden konnte[236-239].

Ovender[240], Illinger und Freeman[234], Polo und Wilson[241a] entwickelten theoretische Modelle über den quantitativen Einfluß des umgebenden Dielektrikums auf das innermolekulare elektrische Feld des schwingenden Moleküls. Ihre Rechnungen führten zu dem gemeinsamen Ergebnis, daß die Intensität von IR-Absorptionsbanden in der flüssigen Phase mit zunehmender Temperatur abnimmt. Es konnten jedoch bisher noch keine expliziten, allgemein gültigen und zuverlässig anwendbaren Ausdrücke für die Temperaturabhängigkeit von IR-Intensitäten hergeleitet werden[248,249].

Die aufschlußreichen experimentellen Untersuchungen an verschiedenartigen flüssigen organischen Substanzen zeigen, daß die integrale IR-Bandenintensität mit steigender Temperatur in

erster Näherung nach einem linearen Gesetz ab[27,[illegible],24[illegible]].
In fast keinem Fall wurde in der flüssigen Phase eine Zunahme der IR-Intensität mit steigender Temperatur festgestellt.

Bei genaueren Messungen und bei Messungen in einem größeren Temperaturbereich (150 °K bis 500 °K) wurden Abhängigkeiten zwischen der IR-Intensität I und der Temperatur T gefunden[244], die sich gut durch

$$I = A \cdot \exp(B \cdot T) \qquad B<0$$

beschreiben lassen; A und B sind Konstanten. Die Abnahme der Intensität bewegt sich je nach der Art der Schwingung und der Substanz zwischen ca. 5 und 50 % bei 100 Grad Temperaturanstieg; dabei sind Winkeldeformationschwingungen in den meisten, jedoch nicht allen Fällen[243] viel empfindlicher gegenüber Temperaturänderungen als beispielsweise Valenzschwingungen[243,244,246]. Die Temperaturabhängigkeit der Intensität von Kombinations- und Obertönen ist gering im Vergleich mit derjenigen der Grundschwingungen[242,243].

Der Temperaturkoeffizient der Maximalextinktion ist (absolut) 2 bis 6 mal so groß wie derjenige der integralen Extinktionskoeffizienten, d.h. der integralen Bandenintensität[245].
Es konnte keine erkennbare Beziehung zwischen der Temperaturabhängigkeit der IR-Intensität und der Polarität des Lösungsmittels gefunden werden[237,247]. Drücke, die von der Größenordnung der Dampfdrücke der untersuchten organischen Flüssigkeiten sind, haben bei konstanter Temperatur einen vernachlässigbaren Einfluß auf die integrale IR-Intensität[2[illegible]4].

e) Theoretische Untersuchungen mit praktischen Beispielen

In den bisherigen zahlreichen Arbeiten[52] über die Bestimmung von ΔH und ΔS von Isomerengleichgewichten mit der IR-Intensitätsmethode mußten in allen Fällen recht strenge, mehr oder weniger plausible Annahmen über die Temperaturabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten der verwendeten Schlüsselbanden postuliert werden[250]. Die beschränkte Gültigkeit dieser Annahmen wird dadurch deutlich, daß in vielen Beispielen der so ermittelte ΔH oder ΔS-Wert weit stärker von dem mit anderen, unabhängigen experimentellen Methoden (NMR-Spektroskopie, Dipolmomentmessung, Ultraschallabsorption usw.) gewonnenen Werten abweicht, als es dem statistischen Meßfehler der IR-Intensität entspricht.

Bisher war nur von der Fateley-Gruppe[231] ein Verfahren zur Abschätzung oder Bestimmung der Vertrauensgrenzen für die Gültigkeit gewisser Einschränkungen der Extinktionskoeffizienten von Isomeren vorgeschlagen worden. Dieses Verfahren wird unter IV dieses Abschnitts erläutert und diskutiert. Am Beispiel des BCP konnte in der vorliegenden Arbeit experimentell gezeigt werden, daß der "Fateley-Test" nicht zwingend signifikant ist (vgl. Abschn. f). Es erschien notwendig, diesen experimentellen Befund durch theoretische Untersuchungen mit praktischen Beispielen zu erhärten.

Deshalb soll im folgenden untersucht werden, ob die mit den Meßdaten $\bar{E}_g$, $\bar{E}_t$ und T darstellbaren verschiedenartigen Diagramme ein Aussehen zeigen, welches in typischer Weise von der Form der Näherungsfunktionen f_g und f_t (vgl. (17)) für die Temperaturabhängigkeit der gauche- und trans-Einzelbanden sowie dem Grad der zwischen ihnen gültigen Einschränkungen abhängt und ob daraus signifikante Aussagen über die Gültigkeit dieser Einschränkungen abgeleitet werden können.

Die den behandelten Fällen I, II und III zugrundeliegenden Einschränkungen für $\varepsilon_g(T)$ und $\varepsilon_t(T)$ bzw. f_g und f_t sind in Tab. E.1 zusammengefaßt.

Ausgehend vom bereits teilweise untersuchten allgemeinen Fall I (vgl. Abschn. b und c) werden die beiden wichtigsten Spezialfälle unter II und III besprochen. Es wird jeweils unter 1. die Bestimmung von ΔH und ΔS beschrieben. Danach wird jeweils unter

Fall	Bedingungen	Einschränkungen
I	Beide Extinktionskoeffizienten für sich in beliebiger Weise temperaturabhängig.	keine
II	Konstantes Verhältnis der Extinktionskoeffizienten. Beide Extinktionskoeffizienten haben eine nichtverschwindende Temperaturabhängigkeit.	$\frac{\varepsilon_g(T)}{\varepsilon_t(T)} = \text{const} = \left(\frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_t}\right)$ $\frac{d\varepsilon_g}{dT} \neq 0 \qquad \frac{d\varepsilon_t}{dT} \neq 0$
III	Beide Extinktionskoeffizienten temperaturunabhängig und voneinander verschieden.	$\varepsilon_g(T) = \text{const}_1 = \varepsilon_g$ $\varepsilon_t(T) = \text{const}_2 = \varepsilon_t$
IV	Beide Extinktionskoeffizienten temperaturunabhängig und gleich.	$\varepsilon_g(T) = \varepsilon_t(T) =$ $\text{const} = \varepsilon$

Tab. E.1: Schematische Darstellung der behandelten Einschränkungen für die Extinktionskoeffizienten. Fall IV wurde nicht gesondert, sondern unter III mitbehandelt.

2. die Abhängigkeit der zu erwartenden experimentellen Kurven in den Diagrammen $\bar{E}_g = f(T)$, $\bar{E}_t = f(T)$, $\bar{E}_g + \bar{E}_t = f(T)$, $\bar{E}_g = f(\bar{E}_t)$ von den substanzeigenen Parametern ΔH und ΔS und den Funktionen $\varepsilon_g(T)$ und $\varepsilon_t(T)$ bzw. f_g und f_t berechnet sowie mit plausiblen und praxisnahen Beispielen belegt.

I. Allgemeiner Fall

1. Berechnung von ΔH und ΔS

Wenn für die Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_g(T)$ und $\varepsilon_t(T)$ keinerlei Einschränkungen gelten, also beide in beliebiger Weise temperaturabhängig sind, dann berechnen sich ΔH und ΔS nach den exakten Formeln (9) und (10) bzw. (8), wie schon in Abschnitt b hergeleitet wurde.

Für die in (9) und (10) verlangte Temperaturabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten der gauche- und trans-Schlüsselbanden muß eine Form von (17) gewählt werden, die sich mit den experimentellen Ergebnissen über die Temperaturabhängigkeit von IR-Intensitäten im Bereich zwischen ca. 150 und 500 °K (Abschn. d) gut vereinbaren läßt, die aber gleichzeitig möglichst wenige auszugleichende Parameter (Unbekannte) ε_g^i, ε_t^i (vgl. (17)) enthält. Ein befriedigender Kompromiß zwischen diesen beiden gegensätzlichen Forderungen dürfte durch die Beziehung

$$\begin{aligned} \varepsilon_g(T) &\approx f_g(T;\varepsilon_g^o,\varepsilon_g^1) = \varepsilon_g^o \exp(\varepsilon_g^1 T) \\ \varepsilon_t(T) &\approx f_t(T;\varepsilon_t^o,\varepsilon_t^1) = \varepsilon_t^o \exp(\varepsilon_t^1 T) \end{aligned} \qquad (18)$$

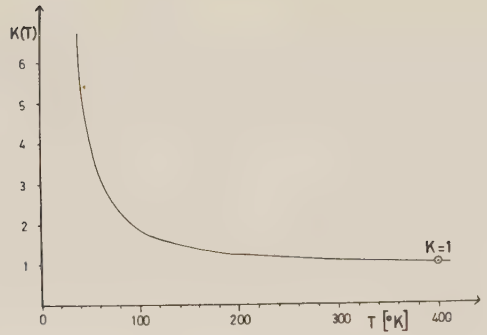
erreicht werden. Einsetzen von (18) in (16) liefert

$$\bar{E}_g = -\frac{\varepsilon_g^o}{\varepsilon_t^o} e^{(\varepsilon_g^1 - \varepsilon_t^1)T} \bar{E}_t + \varepsilon_g^o e^{\varepsilon_g^1 \cdot T} \qquad (19)$$

Mit den - ausreichend genau gemessenen - Größen $\bar{E}_g$, $\bar{E}_t$ und T sollten aus (19) die 4 Unbekannten ε_g^o, ε_g^1, ε_t^o, ε_t^1 durch ein nichtlineares Fehlerquadratverfahren (z.B. nach dem Marquardt-Algorithmus[252]) bestimmbar sein. Damit wären dann $\varepsilon_g(T)$ und $\varepsilon_t(T)$ aus (18) bekannt und daraus wiederum ΔH und ΔS nach (8) zugänglich.

2. Verlauf der experimentellen Kurven

Da nach (14) die normierten Bandenintensitäten $\bar{E}_g$ und $\bar{E}_t$ direkt von den Molenbrüchen x_g und x_t abhängen, ist es zum besseren Verständnis der Funktionen $\bar{E}_g(T)$ und $\bar{E}_t(T)$ nützlich, zunächst die Abhängigkeit der Molenbrüche x_g und x_t und der Gleichgewichtskonstanten K von der Temperatur an Hand des Beispiels in Abb. E.1 zu betrachten. Die Eigenschaften der charakteristischen Punkte der Funktionen $x_g(T)$, $x_t(T)$ und K(T), die von ΔH und ΔS abhängen, sind in Tab. E.2 zusammengestellt.



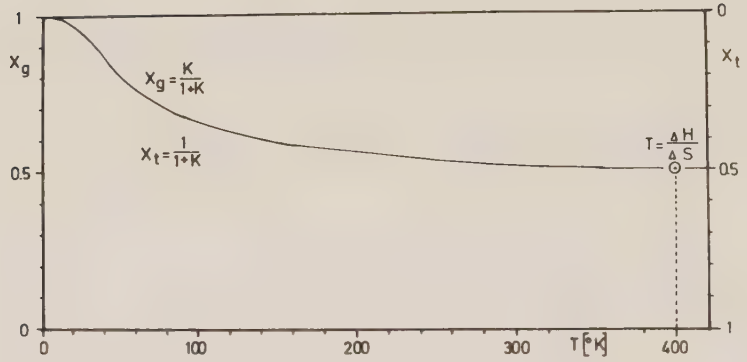


Abb. E.1: Molenbruch x und Gleichgewichtskonstante K in Abhängigkeit von der Temperatur T. Gleichgewicht gauche $\rightleftharpoons$ trans. $\Delta H = -160$ cal/Mol. $\Delta S = -0.4$ cal/Mol/Grad. $x_g(\infty) = 0.45$, $x_t(\infty) = 0.55$, $K(\infty) = 0.82$. Vgl. Tab. E.2.

Für $T = 0$ ist entweder $x_g = 0$ und $x_t = 1$ oder umgekehrt, je nach dem Vorzeichen von ΔH. Für $T \rightarrow \infty$ wird $K = \exp(+\Delta S/R)$. $x_g(T)$ und $x_t(T)$ schneiden sich, d.h. haben beide den Wert 0.5 bei der Temperatur $T_s = \Delta H/\Delta S$, falls ΔH und ΔS das gleiche Vorzeichen haben und $\Delta S \neq 0$ ist. Andernfalls existiert für endliche Temperatur kein Schnittpunkt. Für die Temperatur T_w, bei der der Molenbruch x die maximale Änderung mit der Temperatur erfährt, gilt $T_w = +\Delta H/R \cdot (1-K(T_w))/(1+K(T_w))$. Die Steigung in diesem Punkt beträgt $dx_g/dT = -dx_t/dT = +R/\Delta H \cdot K(T_w)/(K(T_w)-1)^2$.

Temperatur	$x_g(T)$	$x_t(T)$	$K(T) = \frac{x_g(T)}{x_t(T)}$
$T = 0$	0 (1)	1 (0)	0 (∞)
$T \rightarrow \infty$	$\frac{\exp(\Delta S/R)}{1 + \exp(\Delta S/R)}$	$\frac{1}{1 + \exp(\Delta S/R)}$	$\exp(\Delta S/R)$
$T_s = \frac{\Delta H}{\Delta S}$	0.5	0.5	1
Wendepunkte	$\frac{dx_g}{dT} = -\frac{dx_t}{dT}$		$\frac{dK}{dT}$
$T_w = + \frac{\Delta H}{R} \frac{1-K(T_w)}{1+K(T_w)}$	$+ \frac{R}{\Delta H} \frac{K(T_w)}{(K(T_w)-1)^2}$		———
$T_w^K = + \frac{\Delta H}{R}$	———		$+ \frac{R}{\Delta H} e^{1+\Delta S/R}$

Tab. E.2: Charakteristische Punkte der Funktionen $x_g(T)$, $x_t(T)$ und $K(T)$. Vgl. auch Text.

Die entsprechenden charakteristischen Werte der Funktion $K(T)$ für $T = 0$ und $T \rightarrow \infty$ ergeben sich direkt aus denjenigen von $x_g(T)$ und $x_t(T)$ (vgl. Tab. E.2). Die Änderung der Gleichgewichtskonstanten K mit der Temperatur hat bei $T_w^K = +\Delta H/R$ ein Maximum. Die Steigung in diesem Punkt beträgt $dK/dT = +R/\Delta H \exp(1+ \Delta S/R)$.

Aus der Temperaturabhängigkeit der normierten Bandenintensitäten $\bar{E}_g$ und $\bar{E}_t$, die durch die Ausdrücke

$$\bar{E}_g = x_g \varepsilon_g(T) = \frac{K}{K+1} \varepsilon_g(T)$$
$$\bar{E}_t = x_t \varepsilon_t(T) = \frac{1}{K+1} \varepsilon_t(T) \qquad (14)$$

gegeben sind, berechnet man nun die Steigung der experimentell zu erwartenden Kurven im $\bar{E}_g$,T- bzw. $\bar{E}_t$,T-Diagramm zu (siehe Anhang)

$$\frac{d\bar{E}_g}{dT} = \frac{1}{1+K} \left[+ \frac{\Delta H}{RT^2} \frac{K}{1+K} \varepsilon_g + K \frac{d\varepsilon_g}{dT} \right]$$
$$\frac{d\bar{E}_t}{dT} = \frac{1}{1+K} \left[- \frac{\Delta H}{RT^2} \frac{K}{1+K} \varepsilon_t + \frac{d\varepsilon_t}{dT} \right] \qquad (20)$$

Für die Abhängigkeit der Summe der normierten Bandenintensitäten $\bar{E}_g+\bar{E}_t$ von der Temperatur gilt nach (14)

$$\bar{E}_g + \bar{E}_t = \frac{1}{1+K} \left[K \cdot \varepsilon_g(T) + \varepsilon_t(T) \right] \qquad (21)$$

Hieraus und aus (20) ergibt sich die allgemeine Steigung im $(\bar{E}_g+\bar{E}_t)$,T-Diagramm zu

$$\frac{d(\bar{E}_g+\bar{E}_t)}{dT} = \frac{1}{1+K} \left[\frac{\Delta H}{RT^2} \frac{K}{1+K} (\varepsilon_g - \varepsilon_t) + K \frac{d\varepsilon_g}{dT} + \frac{d\varepsilon_t}{dT} \right] \qquad (22)$$

Die Funktion $\bar{E}_g = f(\bar{E}_t)$ ist durch Gleichung (16) gegeben. Daraus erhält man (siehe Anhang) für die allgemeine Steigung im $\bar{E}_g$, $\bar{E}_t$-Diagramm den Ausdruck

$$\frac{d\bar{E}_g}{d\bar{E}_t} = \frac{+\Delta H \cdot K \cdot \varepsilon_g + RT^2 K(K+1)\frac{d\varepsilon_g}{dT}}{-\Delta H \cdot K \cdot \varepsilon_t + RT^2 \cdot (K+1)\frac{d\varepsilon_t}{dT}} \qquad (23)$$

Die Ausdrücke (14) und (20) bis (23) zeigen eine viel zu komplizierte Abhängigkeit von ΔH, ΔS, $\varepsilon_g(T)$ und $\varepsilon_t(T)$, um aus ihnen allein eine direkte und allgemeingültige Aussage über den Verlauf der aus dem Experiment zu erwartenden Kurven in den $\bar{E}_g$,T-, $\bar{E}_t$,T-, $(\bar{E}_g+\bar{E}_t)$,T- und vor allem in den $\bar{E}_g$,$\bar{E}_t$-Diagrammen ableiten zu können.

Um den graphischen Verlauf dieser Kurven zu veranschaulichen, wurden deshalb die normierten Bandenintensitäten $\bar{E}_g$ und $\bar{E}_t$ in Abhängigkeit von der Temperatur mit verschiedenen, möglichst realistischen Wertekombinationen der substanzeigenen Größen ΔH, ΔS, $\varepsilon_g(T)$ und $\varepsilon_t(T)$ berechnet. Die daraus erhaltenen Schaubilder sind in Abb. E.2 und E.3 dargestellt.

Das erste Beispiel (Abb. E.2), in dem ΔH = -160 cal/Mol und ΔS = -0.4 cal/Mol/Grad gewählt wurden, hat für die vorliegende Arbeit besondere Bedeutung, weil diese beiden Werte die heute wahrscheinlichsten Näherungen für die gauche/s-trans-Isomerisierungsenthalpie und -entropie von BCF sind (vgl. Abschn. f). In der zweiten ΔH/ ΔS-Kombination (Abb. E.3) mit ΔH = -800 cal/Mol und ΔS = +1.0 cal/Mol/Grad haben Enthalpie- und Entropiedifferenz unterschiedliches Vorzeichen; außerdem sind ihre Beträge hier größer als beim BCF.

Die Funktionen für die Extinktionskoeffizienten von gauche- und trans-Schlüsselbande, $\varepsilon_g(T)$ und $\varepsilon_t(T)$, welche in beiden Beispielen verwendet wurden, zeigen in einem Fall eine starke, im anderen Fall eine schwache Abnahme mit zunehmender Temperatur in dem für unser Problem relevanten Temperaturbereich von etwa 150 bis 400 °K (Abb. E.2).

Aus den Ausdrücken (14) und (20) bis (23) und den Schaubildern wird zusammenfolgendes Ergebnis für den allgemeinen Fall deutlich:

In allen Diagrammen sind je nach der Wahl der freien Parameter und dem betrachteten Temperaturbereich wegen der Vielfalt der Variationsmöglichkeiten alle möglichen Steigungen von stark positiv bis stark negativ realisierbar; außerdem können die Kurven sowohl starke Krümmungen als auch geradenähnliche Teilstücke enthalten. Die Beispiele können diesen Sachverhalt jedoch nur teilweise zum Ausdruck bringen.

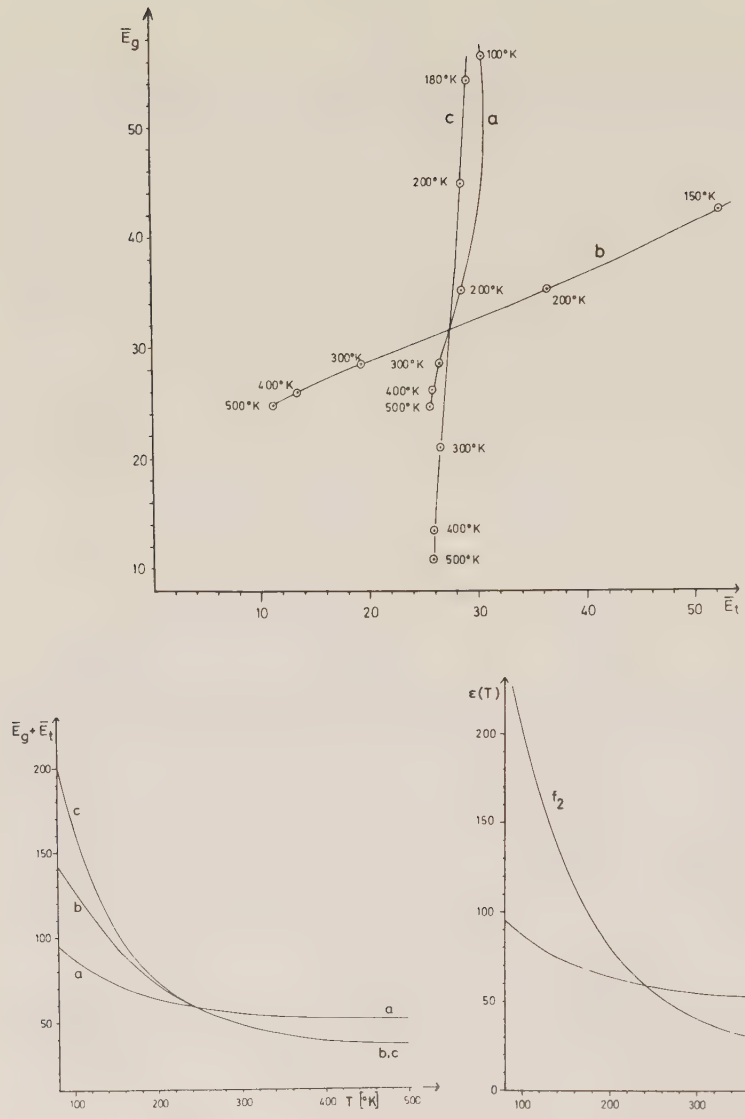


Abb. E.2: $\bar{E}_g, \bar{E}_t$,T-Diagramme, Fall I. Beispiel 1. Gleichgewicht trans $\rightleftharpoons$ gauche, ΔH = -160 cal/Mol, ΔS = -0.4 cal/Mol/Grad, Fall a: $\varepsilon_g(T) = \varepsilon_t(T) = f_1$; Fall b: $\varepsilon_g(T) = f_1$, $\varepsilon_t(T) = f_2$; Fall c: $\varepsilon_g(T) = f_2$, $\varepsilon_t(T) = f_1$. Oben: $\bar{E}_g, \bar{E}_t$-Diagramm. Links unten: $\bar{E}_g + \bar{E}_t$,T-Diagramm. Rechts unten: $f_1 = 50+100\exp(-0.010T)$ $f_2 = 20+550\exp(-0.011T)$

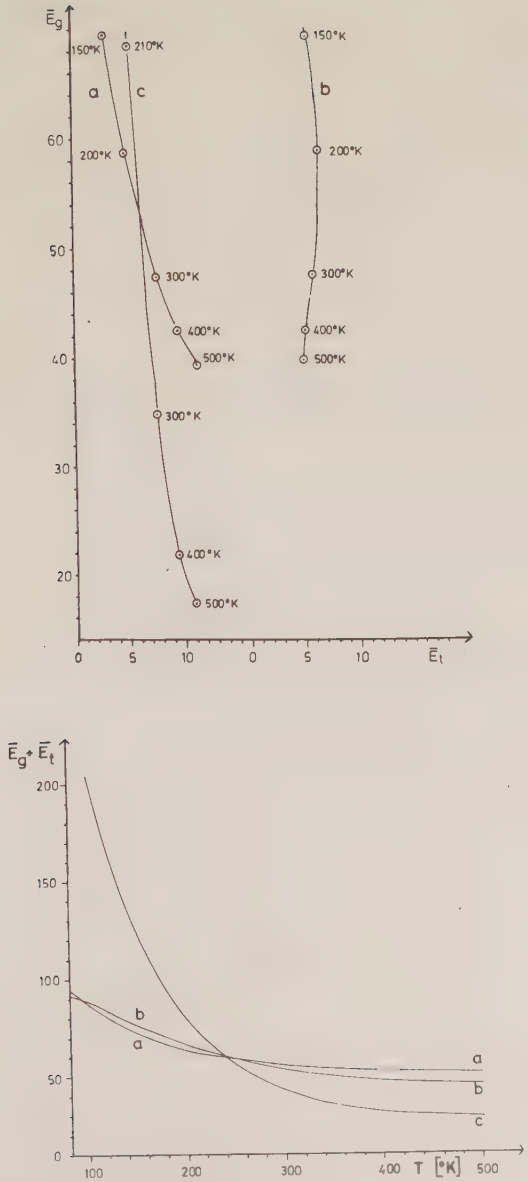


Abb. E.3: $\bar{E}_g, \bar{E}_t$,T-Diagramme, Fall I. Beispiel 2. Gleichgewicht trans $\rightleftharpoons$ gauche, ΔH = -800 cal/Mol, ΔS = +1.0 cal/Mol/Grad, Fälle a bis c wie Abb. E.2. Oben: $\bar{E}_g, \bar{E}_t$-Diagramm. Unten: $\bar{E}_g + \bar{E}_t$,T-Diagramm.

II. Konstantes Verhältnis der Extinktionskoeffizienten.

1. Berechnung von ΔH und ΔS.

In diesem wohl wichtigsten der behandelten Spezialfälle sind zwar die Extinktionskoeffizienten von gauche- und trans-Einzelbanden wie im allgemeinen Fall I von der Temperatur abhängig, jedoch fordern wir, daß das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_g/\varepsilon_t$ konstant sein soll. Die anzuwendenden Einschränkungen lauten also

$$\frac{\varepsilon_g(T)}{\varepsilon_t(T)} = \text{const} = \left(\frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_t}\right); \quad \frac{d\varepsilon_g(T)}{dT} \neq 0; \quad \frac{d\varepsilon_t(T)}{dT} \neq 0 \qquad (24)$$

Damit kann man in (8) den nunmehr konstanten Term $\ln(\varepsilon_g/\varepsilon_t)$ auf die rechte Seite bringen, wobei man

$$\ln \frac{E_g}{E_t} = -\frac{\Delta H}{R}\frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} + \ln\left(\frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_t}\right) \qquad (25)$$

erhält. Trägt man $\ln(E_g/E_t)$ gegen $1/T$ auf und ist $\ln(E_g/E_t) = m \cdot 1/T + b$ die sich dabei ergebende Gerade, dann berechnen sich ΔH und ΔS zu

$$\Delta H = -R\, m = -R\, \frac{d\ln(E_g/E_t)}{d(1/T)} \qquad (26)$$

$$\Delta S = +R \left[b - \ln\left(\frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_t}\right)\right] \qquad (27)$$

Die Bestimmung von ΔH erfordert hier also nur die Messung der Bandenintensitäten E_g und E_t bei mindestens zwei verschiedenen Temperaturen, während im Fall I zusätzlich noch Schichtdicke d und Dichte der Substanz ϱ für jede Meßtemperatur bekannt sein müssen.

Demgegenüber bringt die Annahme eines konstanten Verhältnisses der Extinktionskoeffizienten der Schlüsselbanden für die Bestimmung von ΔS keine Reduzierung der Anzahl der erforder-

lichen Mengrößen:

Zur Bestimmung des konstanten Quotienten $(\varepsilon_g/\varepsilon_t)$, welcher zur Berechnung von $\Delta\bar{S}$ in (27) benötigt wird, vereinfachen wir zunächst (16) mittels der Restriktion (23) zu

$$\bar{E}_g = -\left(\frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_t}\right) \bar{E}_t + \varepsilon_g(T) \qquad (28)$$

Für die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Extinktionskoeffizienten läßt sich nun auf Grund der experimentellen Befunde (vgl. Abschn. d) mit guter Näherung sowohl eine lineare als auch eine exponentielle Beziehung ansetzen:

Aus dem linearen Ansatz (vgl. (17))

$$\begin{aligned} \varepsilon_g(T) &\approx f_g = \varepsilon_g^o + \varepsilon_g^1 T \\ \varepsilon_t(T) &\approx f_t = \varepsilon_t^o + \varepsilon_t^1 T \end{aligned} \qquad (29)$$

folgt mit der Forderung (24) nachstehende Beziehung zwischen den vier zu bestimmenden Koeffizienten ε_g^o, ε_g^1, ε_t^o und ε_t^1 in (29).

$$\frac{\varepsilon_g^o}{\varepsilon_t^o} = \frac{\varepsilon_g^1}{\varepsilon_t^1} = \left(\frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_t}\right) \qquad (30)$$

Setzt man (29) in (28) ein, so erhält man

$$\bar{E}_g = -\left(\frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_t}\right) \bar{E}_t + \varepsilon_g^1 T + \varepsilon_g^o \qquad (31)$$

die drei unbekannten Parameter $(\varepsilon_g/\varepsilon_t)$, ε_g^o und ε_g^1 lassen sich aus (31) durch ein standardmäßiges lineares Fehlerquadratverfahren bestimmen, wenn mindestens drei Meßpunkte $(\bar{E}_g, \bar{E}_t, T)$ mit hinreichender Genauigkeit vorhanden sind. ε_t^o und ε_t^1 berechnet man nach Lösung von (31) aus (30) oder durch ein weiteres Fehlerquadratverfahren, bei dem "gauche" und "trans" in (31) miteinander vertauscht sind.

Der exponentielle Ansatz (vgl. (17))

$$\begin{aligned} \varepsilon_g(T) &\approx f_g = \varepsilon_g^o \exp(\varepsilon_g^1 T) \\ \varepsilon_t(T) &\approx f_t = \varepsilon_t^o \exp(\varepsilon_t^1 T) \end{aligned} \qquad (32)$$

aus dem mit der Forderung (24) die Beziehungen

$$\frac{\varepsilon_g^o}{\varepsilon_t^o} = \left(\frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_t}\right) \qquad \varepsilon_g^1 = \varepsilon_t^1 \qquad (33)$$

zwischen den vier zu bestimmenden Koeffizienten ε_g^o, ε_g^1, ε_t^o und ε_t^1 folgen, sollte gegenüber dem linearen Ansatz den Vorteil besserer Anpassungsfähigkeit an die physikalische Wirklichkeit bieten (vgl. Abschn. d). Doch ist die Bestimmung der drei unbekannten Größen $(\varepsilon_g/\varepsilon_t)$, ε_g^o und ε_g^1 aus dem nichtlinearen System

$$\bar{E}_g = -\left(\frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_t}\right) \cdot \bar{E}_t + \varepsilon_g^o \exp(\varepsilon_g^1 T) \qquad (34)$$

im Vergleich zu (31) mit dem weitaus größeren numerischen Aufwand verbunden.

Bei beiden Ansätzen müssen neben der eigentlich gesuchten Größe $(\varepsilon_g/\varepsilon_t)$ noch die beiden Parameter ε_g^o und ε_g^1 mit ausgeglichen werden. Dies hat zwangsläufig zur Folge, daß sich die Fehlergrenzen bei der Bestimmung von $(\varepsilon_g/\varepsilon_t)$ stark vergrößern. (Würden ε_g^o und ε_g^1 nicht mitbestimmt, läge Fall III vor).

2. Verlauf der experimentellen Kurven.

Durch die Einschränkung (24) vereinfachen sich die Beziehungen zwischen den Meßgrößen $\bar{E}_g$, $\bar{E}_t$, T und den Parametern ΔH, ΔS, $\varepsilon_g(T)$ und $\varepsilon_t(T)$ sowie die Ausdrücke für die Steigungen der aus dem Experiment zu erwartenden Kurven in den einzelnen Diagrammen nur

geringfügig:

Ersetzt man im allgemeinen Fall I jeweils ε_g durch $(\varepsilon_g/\varepsilon_t)\cdot\varepsilon_t$ und $d\varepsilon_g/dT$ durch $(\varepsilon_g/\varepsilon_t)\cdot d\varepsilon_t/dT$, was beides aus (24) folgt, dann erhält man aus (14)

$$\begin{aligned}\bar{E}_g &= x_g\left(\frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_t}\right)\varepsilon_t(T) = \frac{K}{K+1}\left(\frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_t}\right)\varepsilon_t(T)\\ \bar{E}_t &= x_t\,\varepsilon_t(T) \qquad\quad = \frac{1}{K+1}\,\varepsilon_t(T)\end{aligned} \tag{35}$$

und aus (20)

$$\begin{aligned}\frac{d\bar{E}_g}{dT} &= \frac{1}{K+1}\left(\frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_t}\right)\left[+\frac{\Delta H}{RT^2}\,\frac{K}{1+K}\,\varepsilon_t + K\,\frac{d\varepsilon_t}{dT}\right]\\ \frac{d\bar{E}_t}{dT} &= \frac{1}{K+1}\left[-\frac{\Delta H}{RT^2}\,\frac{K}{1+K}\,\varepsilon_t + \frac{d\varepsilon_t}{dT}\right]\end{aligned} \tag{36}$$

Die Summe der normierten Bandenintensitäten ist nach (21) nun gegeben durch

$$\bar{E}_g+\bar{E}_t = \frac{1}{1+K}\,\varepsilon_t(T)\left[K\left(\frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_t}\right)+1\right] \tag{37}$$

Daraus oder einfacher aus (22) ergibt sich die Steigung im $(\bar{E}_g+\bar{E}_t)$,T-Diagramm zu

$$\frac{d(\bar{E}_g+\bar{E}_t)}{dT} = \frac{1}{1+K}\left[\frac{\Delta H}{RT^2}\,\frac{K}{1+K}\,\varepsilon_t(T)\left[+\left(\frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_t}\right)-1\right] + \frac{d\varepsilon_t}{dT}\left[K\left(\frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_t}\right)+1\right]\right] \tag{38}$$

Für $\bar{E}_g = f(\bar{E}_t)$ gilt (28), und der Anstieg im $\bar{E}_g,\bar{E}_t$-Diagramm ist nach (23)

$$\frac{d\bar{E}_g}{d\bar{E}_t} = \frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_t}\;\frac{+\Delta H\,K\,\varepsilon_t(T) + RT^2K(K+1)\,\dfrac{d\varepsilon_t}{dT}}{-\Delta H\,K\,\varepsilon_t(T) + RT^2\cdot(K+1)\,\dfrac{d\varepsilon_t}{dT}} \tag{39}$$

Die Beziehungen (35) bis (39) sind noch zu kompliziert, um direkt aus ihnen eine allgemeingültige Aussage darüber ableiten zu können, welche charakteristischen Veränderungen bzw. Vereinfachungen sich in den experimentell zu erwartenden Kurven durch die Annahme eines konstanten Verhältnisses der Extinktionskoeffizienten ergeben werden.

Das graphische Beispiel (Abb. E.4), bei dem eine lineare Abhängigkeit von gauche- und trans-Extinktionskoeffizienten Temperatur gewählt wurde, zeigt weder im $\bar{E}_g$,T- oder $\bar{E}_t$,T- noch im $(\bar{E}_g+\bar{E}_t)$,T-Diagramm wesentliche und signifikante Unterschiede zu den entsprechenden Schaubildern des allgemeinen Falles I (vgl. Abb. E.2 und E.3).

Im $\bar{E}_g$, $\bar{E}_t$-Diagramm ist der Einfluß des Verhältnisses der Extinktionskoeffizienten von gauche- und trans-Einzelbande auf die berechneten Kurven dargestellt. Die Kurven enthalten, je nach Temperaturbereich und dem Wert von $(\varepsilon_g/\varepsilon_t)$, Teilstücke mit positiver wie negativer Stegung und mit unterschiedlichen Krümmungen. Sie unterscheiden sich von den $\bar{E}_g$,$\bar{E}_t$-Diagrammen des allgemeinen Falls - vor allem in dem für praktische IR-Intensitätsmessungen an flüssigen Substanzen wichtigen Temperaturbereich - nicht so stark, daß eine klare Trennung zwischen den beiden Fällen I und II zu erreichen wäre.

Das Ergebnis des Falles II lautet also:

Durch einfaches Auftragen der einzelnen Meßgrößen $\bar{E}_g$, $\bar{E}_t$ und T gegeneinander in den unterschiedlichen Schaubildern kann keine mehr oder weniger sichere qualitative Entscheidung darüber getroffen werden, ob das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten der bei der Messung verwendeten gauche- und trans-Schlüsselbanden konstant ist oder nicht.

Der Weg, der hier zum Ziel führt, kann also zum Beispiel in der Durchführung eines Fehlerquadratverfahrens mit den Meßgrößen $\bar{E}_g$, $\bar{E}_t$ und T nach (31) oder (34) bestehen, wie schon unter 1. dieses Falles vorgeschlagen wurde. Daraus sind dann gleichzeitig die quantitativen Vertrauensgrenzen für $(\varepsilon_g/\varepsilon_t)$ und damit für die Gültigkeit der Annahme (24) bestimmbar, woraus wiederum die Fehlergrenzen für ΔH und ΔS folgen.

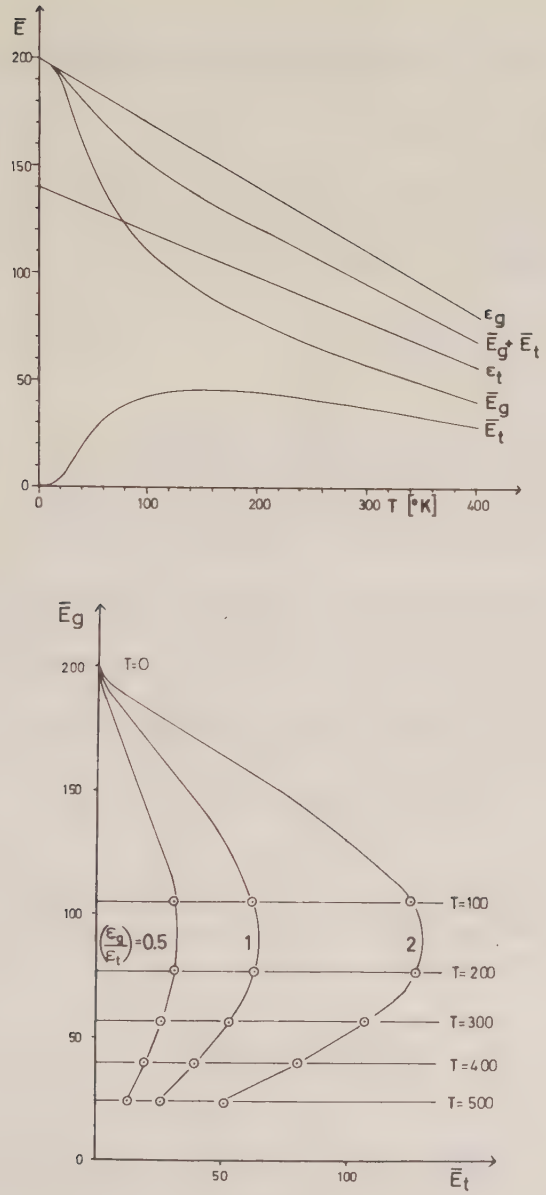


Abb. E.4: $\bar{E}_g, \bar{E}_t$,T-Diagramme, Fall II. Gleichgewicht trans $\rightleftharpoons$ gauche, $\Delta H = -160$ cal/Mol, $\Delta S = -0.4$ cal/Mol/Grad. Oben: $\bar{E}$,T-Diagramm, $\varepsilon_g(T) = 200 - 0.3\ T$; $\varepsilon_t(T) = 140 - 0.21\ T$; $\varepsilon_g(T)/\varepsilon_t(T) = 10/7$. Unten: $\varepsilon_g(T) = 200 - 0.3\ T$.

III. Konstante Extinktionskoeffizienten der Einzelbanden

1. Berechnung von ΔH und ΔS

Nimmt man an, die Extinktionskoeffizienten von gauche- und trans-Schlüsselbanden seien beide konstant, aber voneinander verschieden, dann lauten die Einschränkungen

$$\begin{aligned} \varepsilon_g(T) &= \text{const}_1 = \varepsilon_g \\ \varepsilon_t(T) &= \text{const}_2 = \varepsilon_t \end{aligned} \qquad (40)$$

Diese recht strenge Forderung an die bei den IR-Intensitätsmessungen zu verwendenden Banden wird im allgemeinen in der Gasphase erfüllbar sein, jedoch nur in seltenen Fällen auch in der flüssigen Phase eine gute Annäherung an die Wirklichkeit darstellen (vgl. Abschn. d).

Isomerisierungsenthalpie und -entropie ΔH und ΔS berechnen sich nach den gleichen Formeln wie im Fall II, also nach (26) und (27). Es ergibt sich hier also gegenüber dem Fall II keine Reduzierung des Meßaufwandes:

Zur Berechnung von ΔH werden für jede der mindestens zwei Meßtemperaturen die Bandenintensitäten E_g und E_t, für die Berechnung von ΔS zusätzlich noch jeweils Schichtdicke d und Dichte der Substanz ϱ benötigt.

Allerdings ist die numerische Bestimmung von ΔS gegenüber dem Fall des konstanten Verhältnisses der Extinktionskoeffizienten wesentlich erleichtert, denn Gleichung (28) vereinfacht sich mit den Einschränkungen (40) zu

$$\bar{E}_g = -\frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_t}\,\bar{E}_t + \varepsilon_g \qquad (41)$$

Das zur Berechnung von ΔS in (27) verlangte konstante Verhältnis der Extinktionskoeffizienten, $\varepsilon_g/\varepsilon_t$, ist also hier einfach gleich der negativen Steigung derjenigen Geraden, die man beim Auftragen von $\bar{E}_g$ gegen $\bar{E}_t$ erhält. Der Extinktionskoeffizient der gauche-Bande ε_g ist der Ordinatenabschnitt, derjenige der trans-Bande, ε_t, ist der Abszissenabschnitt.

2. Verlauf der experimentellen Kurven

Durch die Einschränkungen (40) werden die verschiedenen Beziehungen zwischen $\bar{E}_g$, $\bar{E}_t$ und T sowie ihre Abhängigkeit von den Parametern ΔH, ΔS, $\varepsilon_g(T)$ und $\varepsilon_t(T)$ so stark vereinfacht, daß zum Teil aus ihnen direkt auf den Verlauf der zu erwartenden Meßkurven geschlossen werden kann.

Sofern die Annahme (40) gilt, hängen $\bar{E}_g$ und $\bar{E}_t$ nach (14) auf die gleiche Weise von der Temperatur ab wie die Molenbrüche x_g und x_t (vgl. Abb. E.1).

$$\begin{aligned} \bar{E}_g &= x_g(T)\,\varepsilon_g = \frac{K}{K+1}\,\varepsilon_g \\ \bar{E}_t &= x_t(T)\,\varepsilon_t = \frac{1}{K+1}\,\varepsilon_t \end{aligned} \qquad (42)$$

Für die Steigung der Kurven im $\bar{E}_g$, T- und $\bar{E}_t$, T-Diagramm ergibt sich also

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{E}_g}{dT} &= \frac{dx_g}{dT}\,\varepsilon_g = +\frac{\Delta H}{RT^2}\,\frac{K}{(1+K)^2}\,\varepsilon_g \\ \frac{d\bar{E}_t}{dT} &= \frac{dx_t}{dT}\,\varepsilon_t = -\frac{\Delta H}{RT^2}\,\frac{K}{(1+K)^2}\,\varepsilon_t \end{aligned} \qquad (43)$$

Im denkbar einfachsten Fall, nämlich bei Gleichheit der konstanten Extinktionskoeffizienten der Einzelbanden, also $\varepsilon_g = \varepsilon_t$, gilt nach (43)

$$\frac{d\bar{E}_g}{dT} = -\frac{d\bar{E}_t}{dT}$$

Daraus läßt sich der folgende Schluß ziehen: Trägt man die Meßwerte $\bar{E}_g$ und $\bar{E}_t$ gegen T auf und ist die Steigung der sich dabei ergebenden Kurve $\bar{E}_g(T)$ nicht bei allen Temperaturen gleich der negativen Steigung der Kurve $\bar{E}_t(T)$, dann sind die beiden Extinktionskoeffizienten ε_g und ε_t nicht gleich. Der umgekehrte Schluß ist nicht zulässig (vgl. unter IV).

Die Summe der normierten Bandenintensitäten $\bar{E}_g+\bar{E}_t$ ergibt sich aus (21) mit (40) zu

$$\bar{E}_g+\bar{E}_t = x_g \varepsilon_g + x_t \varepsilon_t = \frac{1}{K+1}\left[K \varepsilon_g + \varepsilon_t\right] \qquad (44)$$

Die Steigung im $(\bar{E}_g+\bar{E}_t)$,T-Diagramm ist danach

$$\frac{d(\bar{E}_g+\bar{E}_t)}{dT} = \frac{dx_g}{dT}(\varepsilon_g-\varepsilon_t) = +\frac{\Delta H}{RT^2}\frac{K}{(1+K)^2}(\varepsilon_g-\varepsilon_t) \qquad (45)$$

Betrachtet man wieder den einfachsten Spezialfall $\varepsilon_g = \varepsilon_t$, dann wird aus (44) $\bar{E}_g + \bar{E}_t = \varepsilon$ und aus (45)

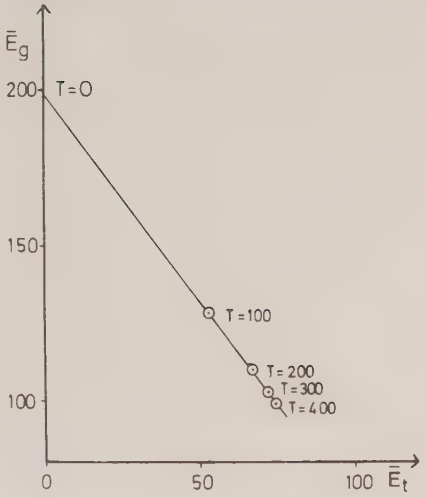
$$\frac{d(\bar{E}_g+\bar{E}_t)}{dT} = 0$$

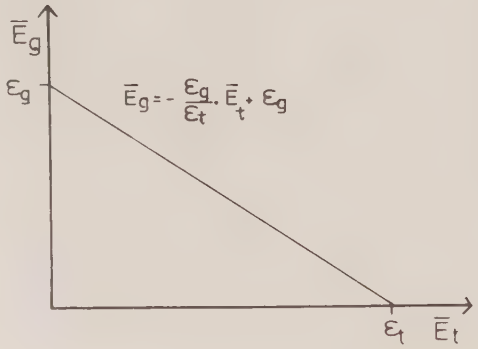
Die Funktion $\bar{E}_g+\bar{E}_t$ wird also in diesem Fall durch eine Parallele zur T-Achse im Abstand $\varepsilon_g = \varepsilon_t$ dargestellt. Daraus folgt:

Erhält man beim Auftragen der Meßgröße $(\bar{E}_g+\bar{E}_t)$ gegen T keine Parallele zur T-Achse, dann ist ε_g nicht gleich ε_t.

Für die Beziehung $\bar{E}_g = f(\bar{E}_t)$ gilt Gleichung (41). Da die Extinktionskoeffizienten ε_g und ε_t ihrer Natur nach positive Größen sind, muß sich beim Auftragen von $\bar{E}_g$ gegen $\bar{E}_t$ eine Gerade mit negativer Steigung ergeben. Ist dies nicht der Fall, so folgt daraus, daß entweder ε_g oder ε_t oder beide nicht konstant sind.

Umgekehrt vom Vorliegen einer Geraden mit negativer Steigung auf die Gültigkeit der Annahme (40), d.h. auf konstante Extinktionskoeffizienten zu schließen, kann zu falschen Ergebnissen führen, wie die Beispiele in den Fällen I und II sowie insbesondere Abb. E.6 zeigen:





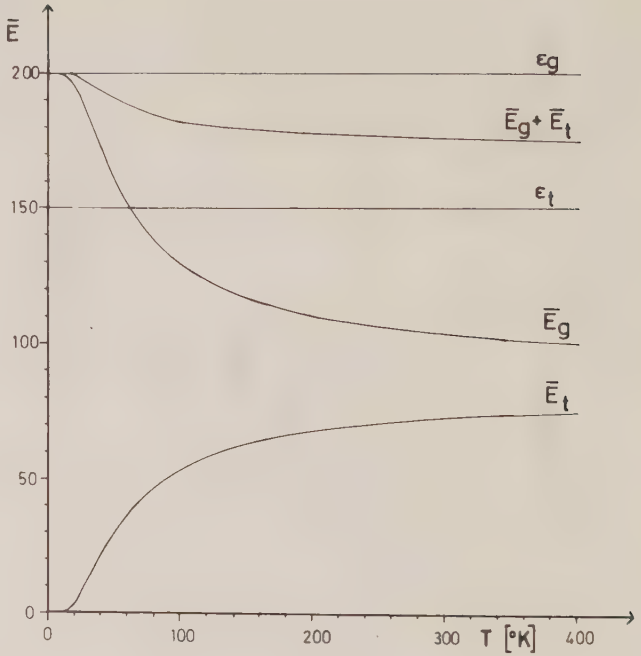


Abb. E.5: $\bar{E}_g, \bar{E}_t$, T-Diagramme Fall III. Gleichgewicht trans $\rightleftharpoons$ gauche, $\Delta H = -160$ cal/Mol, $\Delta S = -0.4$ cal/Mol/Grad, $\varepsilon_g = 200$, $\varepsilon_t = 150$.

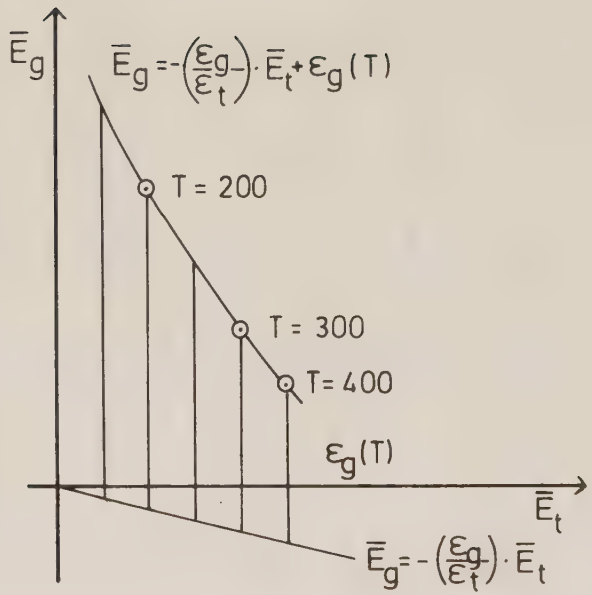


Abb. E.6: Erläuterung zum Fateley-Test.

Bei konstantem Verhältnis der Extinktionskoeffizienten wird nach (28) zu der Ordinate der Ursprungsgeraden $\bar{E}_g = -(\varepsilon_g/\varepsilon_t) \cdot \bar{E}_t$ der temperaturabhängige Term $\varepsilon_g(T)$ addiert. Dadurch wird für (28) eine Gerade vorgetäuscht, deren Steigung umso stärker von $-(\varepsilon_g/\varepsilon_t)$ abweicht, je größer die Temperaturabhängigkeit von $\varepsilon_g(T)$ ist. Fall II läßt sich also von Fall III durch das $\bar{E}_g$, $\bar{E}_t$-Diagramm nicht immer unterscheiden.

IV. Diskussion des Fateley-Tests

Ausgehend von der Gleichung (vgl. (41) und (13))

$$E_g = -\frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_t} E_t + \varepsilon_g \, c_{ges} \, d \qquad (46)$$

postulierten Fateley et al.[231], daß die Extinktionskoeffizienten ε_g und ε_t beide konstant seien, wenn sich beim Auftragen der gemessenen Bandenintensitäten E_g und E_t (nicht $\bar{E}_g$ und $\bar{E}_t$) gegeneinander eine Gerade ergibt. Gleichzeitig bestimmten sie aus der Steigung der aus den Meßpunkten erhaltenen Geraden im E_g, E_t-Diagramm das Verhältnis $\varepsilon_g/\varepsilon_t$ und berechneten aus diesem Wert ΔS nach (27).

Die Signifikanz dieser Methode war bisher noch nicht untersucht worden.

Nimmt man an, Schichtdicke d der Küvette und Gesamtkonzentration c_{ges} bzw. Dichte ϱ der Substanz änderten sich linear mit der Temperatur, dann liefert der Fateley-Test streng genommen eine korrekte Lösung der Frage, ob ε_g und ε_t beide konstant sind oder ob mindestens eine der beiden Größen temperaturabhängig ist. In der Praxis hat dieser Test jedoch nur untergeordnete Bedeutung, weil er keine eindeutigen Schlüsse zuläßt:

Wegen der verhältnismäßig großen Meßungenauigkeit von IR-Bandenintensitäten (größer als 2 %) können sich beim Auftragen von E_g gegen E_t auch dann innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen Geraden oder geradenähnliche Kurven ("Pseudogeraden")ergeben, wenn $\varepsilon_g(T)$ und $\varepsilon_t(T)$ sehr verschiedenartige Funktionen sind oder wenn nur das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_g/\varepsilon_t$ (d.h. nicht ε_g und ε_t selber) konstant ist. Dies geht eindeutig aus den theoretischen Untersuchungen und den Beispielen der Fälle I bis III hervor und wird besonders deutlich aus dem Beispiel in Abb. 4.6.

Daraus folgt weiter, daß die Bestimmung des konstanten Verhältnisses aus der "Geraden" im E_g, E_t-Diagramm zu falschen Ergebnissen führen kann. Der Grund liegt darin, daß die Steigung der "Geraden" (46) nur dann konstant ist, wenn c_{ges} und d nicht von der Temperatur abhängen (vgl. Abb. 4.5).

Diese Forderung mag zwar für große Schichtdicken (Messung in der Gasphase und in sehr verdünnten Lösungen) mit guter Näherung zutreffen, die Temperaturabhängigkeit der Schichtdicke wird jedoch bei Messungen an reinen Flüssigkeiten ($d < 1$ mm) im allgemeinen nicht vernachlässigbar sein.

Die meisten organischen Flüssigkeiten zeigen bei einer Temperaturänderung um 100 Grad eine Änderung ihrer Dichte um ca. 20 - 30%. Die Zahl der durchstrahlten Teilchen ändert sich also etwa so stark mit der Temperatur wie die Besetzungszahlen oder Konzentrationen der einzelnen Isomeren.

Der Effekt der Temperaturabhängigkeit von Schichtdicke und Dichte der Substanz darf also vor allem bei Messungen an reinen Flüssigkeiten nicht vernachlässigt werden. Dieser Forderung wurde in den vorangegangenen Untersuchungen durch die Einführung der normierten Bandenintensitäten $\bar{E}_g$ und $\bar{E}_t$ Rechnung getragen.

f) Experimentelle Untersuchungen

De Meijere, Heinrich und Lüttke[88] hatten schon 1967 die Enthalpiedifferenz zwischen dem gauche- und s-trans-Konformeren von BCP aus der Temperaturabhängigkeit der Intensität der beiden Schlüsselbanden bei 1351 cm^{-1} (gauche) und 1291 cm^{-1} (s-trans) zu $\Delta H = -150 \mp 15$ cal/Mol zugunsten der gauche-Form bestimmt. Zuvor waren diese beiden Banden der δ(CH)-Deformationsschwingung der beiden Konformeren von BCP zugeordnet worden[185] (Tab. E.3). Somit konnte die zur Berechnung von ΔH notwendige Annahme, daß das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten innerhalb des Temperatur-Meßbereichs konstant sei, mit guter Näherung als erfüllt angesehen werden[250a].

Nachdem Fateley et al.[231] 1968 eine Methode vorgeschlagen hatten, die Gültigkeit der Annahme $\varepsilon_g/\varepsilon_t$ = const. auf graphischem Wege nachzuprüfen (vgl. Abschn. e, IV), bot sich nun die Möglichkeit,

	BCP-Konformation	Art der Schwingung
1351 cm^{-1}	gauche	δ(CH)-Deformation
1291 cm^{-1}	s-trans	δ(CH)-Deformation
695 cm^{-1}	gauche	ν(CC)-Valenz

Tab. E.3: Zuordnung der bei den Messungen verwendeten IR-Banden von BCP nach de Meijere 185).

die Signifikanz des Fateley-Tests am Beispiel des BCP experimentell zu überprüfen und gegebenenfalls ΔH aus der Temperaturabhängigkeit von zwei voneinander unabhängigen gauche/trans-Bandenverhältnissen zu bestimmen: Im IR-Spektrum des flüssigen BCP findet sich bei 695 cm^{-1} eine der ν(CC)-Valenzschwingung des gauche-Konformeren zugeordnete Bande[185], die völlig frei von störenden Überlagerungen ist (vgl. Abb. E.7). Mit dieser dritten Bande (vgl. Tab. E.3) ergaben sich folgende Alternativen:

Würde sich beim Auftragen der gemessenen Bandenintensitäten gegeneinander sowohl im E_{1351}, E_{1291}- als auch im E_{695}, E_{1291}-Diagramm eine Gerade ergeben, so mußten $\Delta H_{1351/1291}$ und $\Delta H_{695/1291}$ innerhalb der experimentellen Fehlergrenze miteinander übereinstimmen. Gleichzeitig mußte sich die "gauche/gauche-Enthalpiedifferenz" $\Delta H_{1351/695}$ zu Null ergeben.

Andererseits mußte, falls die beiden gauche/trans-ΔH-Werte signifikant voneinander abweichen würden, mindestens in einem dieser beiden E_g, E_t-Diagramme eine von einer Geraden deutlich abweichende Kurve erscheinen.

Im Fall eines Widerspruchs mußte geschlossen werden, daß die Meßgenauigkeit der IR-Intensitäten für einen signifikanten Test auf konstante Extinktionskoeffizienten nicht ausreichend sein würde.

Messungen I

Die Banden des reinen flüssigen BCP[266] (Kristallisationspunkt -82.6°C, Siedepunkt +81°C) bei 1351, 1291 und 695 cm^{-1} wurden bei

16 verschiedenen Temperaturen zwischen -75°C und +54°C in Extinktion registriert. Die Schichtdicke betrug je nach Meßtemperatur 0.03 bis 0.10 mm. Es wurden drei Reihen mit mehreren Meßpunkten bei jeweils nicht verstellter Schichtdicke der Küvette aufgenommen. Man bestimmte die relative Intensität (in willkürlichen Planimetrier-, d.h. Flächeneinheiten) und die Halbwertsbreite der Banden.

Abb. E.7 zeigt die drei Banden in Extinktion bei -75°C und bei +54°C. Die Abhängigkeit der Halbwertsbreite dieder Banden der Temperatur ist in Abb. E.8 dargestellt[253].

Da es sich bei allen drei Banden mit großer Wahrscheinlichkeit um reine Grundschwingungen handelt (Übergang von v=0 nach v=1)[185], wurden die gemessenen Bandenintensitäten durch $f_B = 1-\exp(-h\nu/RT_i)$ dividiert, wobei h das Plancksche Wirkungsquantum, ν die Absorptionsfrequenz und T_i die Temperatur beim i-ten Meßpunkt bedeuten (vgl. Tab. E.4). Die Division durch f_B korrigiert den Fehler bei der Intensitätsmessung der Banden, der dadurch entsteht, daß sich bei der Temperatur T_i der Bruchteil $\exp(-h\nu/RT_i)$ der Moleküle im ersten angeregten Schwingungszustand (v=1) befindet und deshalb durch die IR-Strahlungsquelle nicht mehr angeregt werden kann.

Der Fehler bei der Messung der Absorptionsintensität, der bei höheren Temperaturen durch die zunehmende Eigenstrahlung der Küvette hervorgerufen wird[254], wurde nicht korrigiert.

Die Halbwertsbreiten, die Boltzmann-Korrekturfaktoren f_B, die damit korrigierten gemessenen Bandenintensitäten sowie die natürlichen Logarithmen der drei möglichen Banden-Intensitätsverhältnisse lnK' sind in Tab. E.4 zusammengefaßt.

Bei der Bestimmung der drei möglichen ΔH-Werte, von denen nur zwei voneinander unabhängig sind, wurde wie bei de Meijere et al.[88] die Annahme gemacht, das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten der jeweiligen beiden Banden sei konstant. ΔH wurde somit nach (25) bzw. (26) berechnet (vgl. Abschn. e, insbesondere Fall II).

Die drei lnK',1/T-Diagramme, aus denen sich die in Tab. E.5 aufgeführten Enthalpiedifferenzen, Ordinatenabschnitte b und Standardabweichungen ΔlnK' ergeben, sind in Abb. E.9 dargestellt.

Die relative Dichte d_{rel} von BCl wurde zwischen -60°C und +50°C zu

$$d_{rel} = 0.80976 - 9.7806\cdot10^{-4}\ T + 2.2084\ 10^{-9}\ T^2$$

bestimmt (T in °C). Der daraus errechnete Wert d_{rel}^{20} = 0.7902

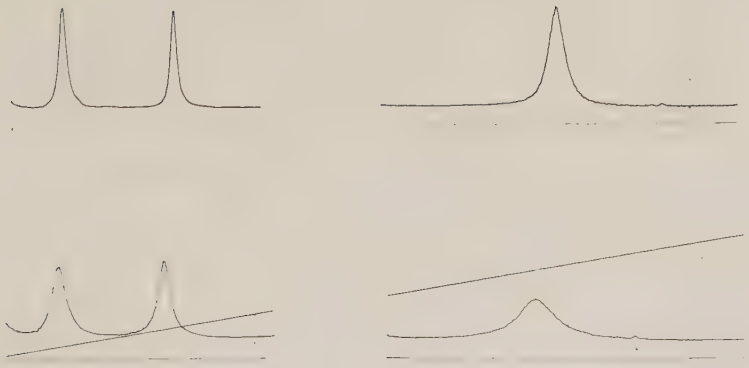


Abb. E.7: IR-Banden von BCP in Extinktion bei 1351, 1291 und 695 cm^{-1} bei zwei verschiedenen Temperaturen. Oben: -75 °C; unten: +54 °C.

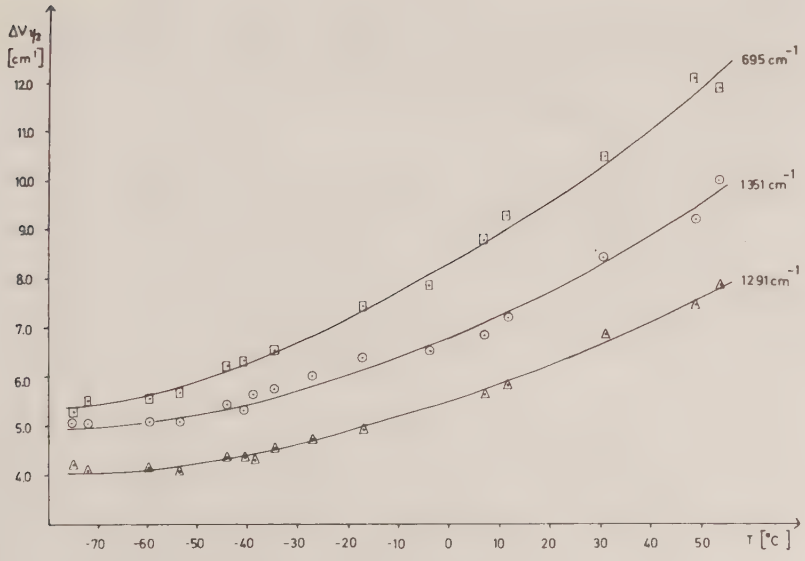


Abb. E.8: Halbwertsbreiten der Banden von BCP bei 1351, 1291 und 695 cm-1 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Nr.	T [°C]	1/T [1/°K]	Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ [cm^{-1}] 1351	1291	695	Boltzmann-Faktor exp(-hν/RT) 1351	1291	695	Korrigierte relative Bandenintensität E (Flächeneinheiten) 1351	1291	695	$\ln K' = \ln \frac{E_i}{E_k}$ $\frac{1351}{1291}$	$\frac{1351}{695}$	$\frac{1291}{695}$
31	54.0	.00306	9.92	7.80	11.80	.26-02	.34-02	.48-01	653.7	604.1	453.8	0.0789	0.3649	0.2859
32	-3.9	.00371	6.52	-	7.80	.74-03	.10-02	.25-01	852.6	742.8	697.0	0.1379	0.2014	0.0635
33	31.0	.00329	8.32	6.80	10.40	.17-02	.22-02	.38-01	675.1	625.4	497.7	0.0765	0.3418	0.2652
34	7.0	.00357	6.80	5.60	8.70	.98-03	.13-02	.29-01	752.7	678.9	602.9	0.1032	0.2218	0.1186
35	40.0	.00310	9.12	7.40	12.00	.24-02	.31-02	.46-01	631.5	573.8	463.3	0.0958	0.3096	0.2138
36	11.5	.00351	7.20	5.80	9.20	.11-02	.15-02	.31-01	758.8	669.0	602.9	0.1260	0.2300	0.1040
38	-59.3	.00468	5.08	4.12	5.54	.11-03	.17-03	.96-02	532.0	438.1	539.1	0.1943	-0.0132	-0.2076
39	-44.1	.00437	5.40	4.32	6.20	.21-03	.30-03	.13-01	430.1	362.1	417.4	0.1720	0.0299	-0.1421
40	-53.5	.00455	5.12	4.04	5.66	.14-03	.21-03	.11-01	496.1	402.1	476.1	0.2100	0.0410	-0.1690
41	-38.5	.00426	5.60	4.28	6.30	.25-03	.37-03	.15-01	500.1	424.2	445.4	0.1647	0.1159	-0.0488
42	-72.0	.00497	5.00	4.08	5.50	.64-04	.98-04	.72-02	526.0	410.0	556.0	0.2491	-0.0553	-0.3044
43	-75.0	.00505	5.04	4.20	5.30	.55-04	.86-04	.67-02	484.0	386.0	500.3	0.2262	-0.0331	-0.2593
46	-17.2	.00391	6.36	4.88	7.40	.51-03	.71-03	.21-01	480.2	410.3	395.0	0.1574	0.1953	0.0379
47	-27.0	.00406	6.00	4.68	6.80	.37-03	.53-03	.18-01	526.2	444.2	494,6	0.1693	0.0618	-0.1074
48	-34.1	.00419	5.72	4.52	6.50	.29-03	.42-03	.16-01	552.2	478.2	501,7	0.1438	0.0958	-0.0480
49	-40.5	.00430	5.35	4.32	6.30	.24-03	.34-03	.14-01	594.1	492.2	567.9	0.1882	0.0452	-0.1430

Tab. 1.1: Ergebnisse IR-Intensitätsmessungen I.

	-R m [cal/Mol]	b	ΔlnK'
1351/1291	-157.5 ∓ 12	-0.164 ∓ 0.005	0.015
1351/695	+416 ∓ 24	-0.983 ∓ 0.055	0.033
1291/695	+575 ∓ 32	+1.15 ∓ 0.07	0.039

Tab. E.5: Enthalpiedifferenzen (-R·m), Ordinatenabschnitte b und Standardabweichungen ΔlnK' aus den lnK', 1/T-Geraden. Messungen I.

stimmt mit dem von Blabey[255] bestimmten (0.78979) gut überein.

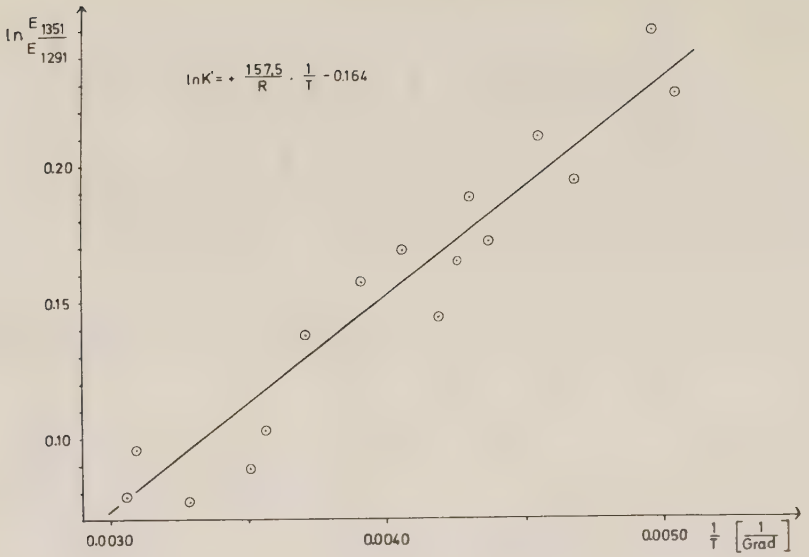
Für die Änderung der Schichtdicke der Küvette mit der Temperatur konnte interferometrisch nach Burrill[256] eine annähernd lineare Abhängigkeit nachgewiesen werden.

Damit waren die beiden Vorbedingungen für den Fateley-Test erfüllt (vgl. Abschn. e, IV).

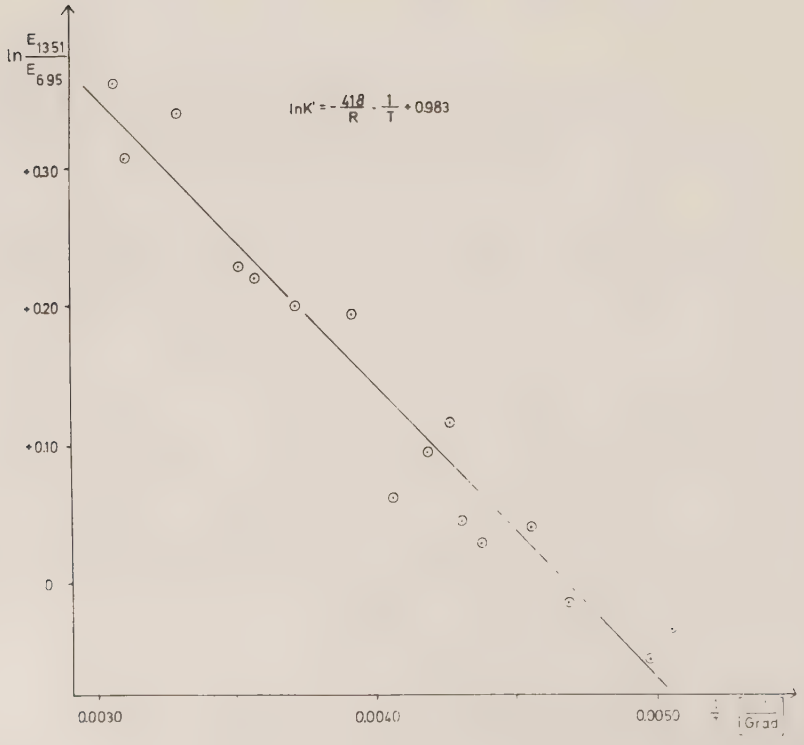
In allen drei E_i, E_k-Diagrammen der Abb. E.10 ergeben sich für die Punkte mit gleicher Schichtdickeneinstelllung der Küvette aufgrund der Streuung der Bandenintensitäten von 2 - 4 % annähernd gerade Linien. Keine dieser Kurven weicht deutlich von einer Geraden ab.

Obwohl das Kriterium nach Fateley für alle drei miteinander ins Verhältnis gesetzten Banden damit als erfüllt angesehn werden kann, folgt aus den beiden berechneten gauche/trans-Enthalpiedifferenzen ein Widerspruch: die Werte $\Delta H_{1351/1291}$ = -157.5 ∓ 12 cal/Mol und $\Delta H_{695/1291}$ = -575 ∓ 32 cal/Mol weichen eindeutig voneinander ab. Außerdem ist die "gauche/gauche-Enthalpiedifferenz" $\Delta H_{1351/695}$ = + 416 ∓ 24 cal/Mol signifikant von Null verschieden.

Aus diesem Widerspruch folgerten wir, daß das Vorliegen einer Geraden im E_g, E_t-Diagramm innerhalb der für IR-Absorptionsintensitäten erreichbaren experimentellen Meßgenauigkeit keine signifikante Aussage darüber zuläßt, ob die Extinktionskoeffizienten der entsprechenden Banden - und damit auch ihr Verhältnis - von der Temperatur abhängt oder nicht.


ln E1351 / E1291
lnK' = + 157,5/R · 1/T - 0.164
0.20
0.15
0.10
0.0030
0.0040
0.0050
1/T [1/Grad]

a


ln E1351 / E695
lnK' = - 418/R · 1/T + 0.983
+0.30
+0.20
+0.10
0
0.0030
0.0040
0.0050
1/T [1/Grad]

b

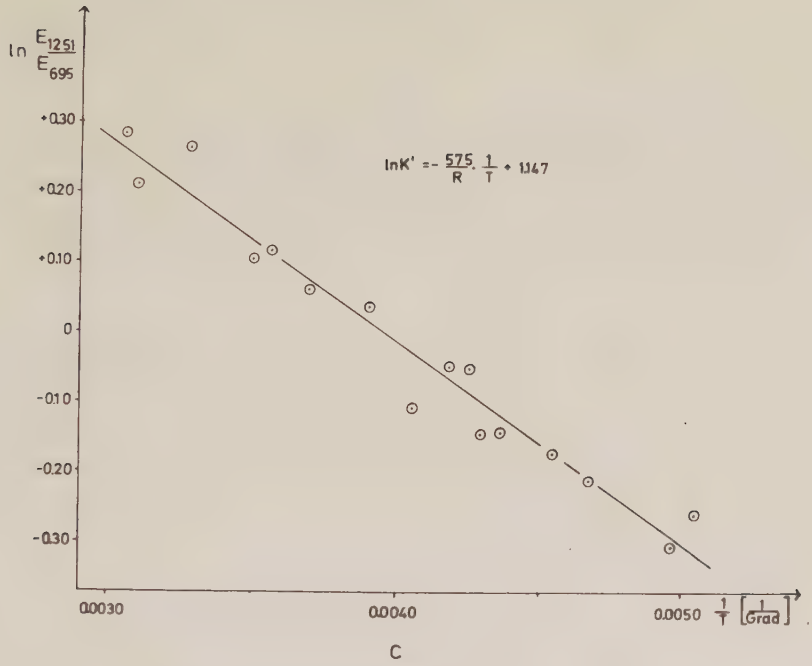
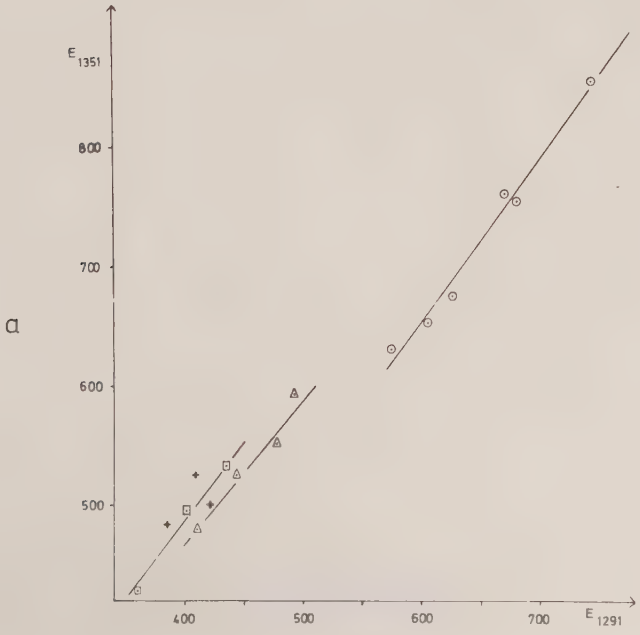


Abb. E.9: lnK',1/T-Diagramme, Messungen I.



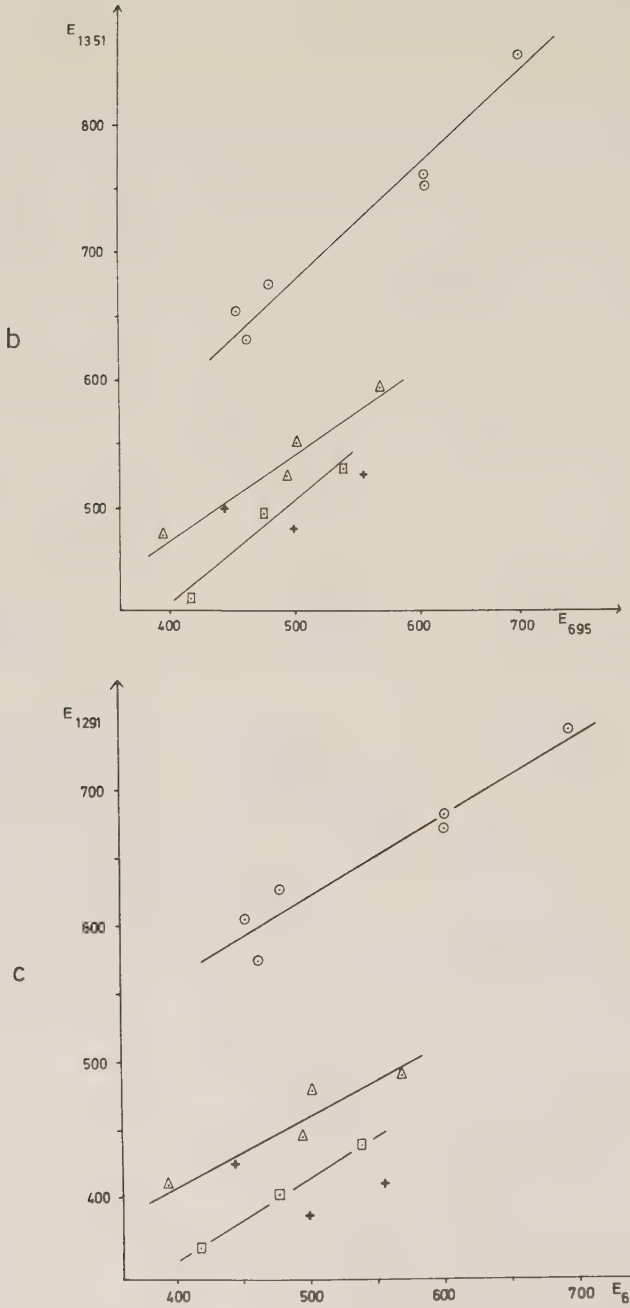


Abb. E.10: E_i, E_k-Diagramme zum Fateley-Test. Messungen I. Die mit dem gleichen Symbol bezeichneten Punkte wurden bei der gleichen Schichtdickeneinstellung der Küvette aufgenommen. Die Kreuze bezeichnen Einzelpunkte.

Die Ergebnisse dieser ersten Messungen gaben Anlaß zu den ausführlichen theoretischen Untersuchungen über die Bestimmung von ΔH und ΔS aus der Temperaturabhängigkeit von IR-Bandenintensitäten, wie sie in Abschnitt e beschrieben sind.

Messungen II

Mit den Erkenntnissen aus den theoretischen Untersuchungen und aus den ersten Messungen sollte in einer neuen Meßreihe versucht werden, durch Anwendung einer strengeren, rechnerischen Methode Aufschluß über die Temperaturabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten der drei Banden bei 1351, 1291 und 695 cm^{-1} zu erhalten. Ziel war es, eine quantitative Aussage über die Gültigkeit der Annahme $\varepsilon_g/\varepsilon_t$ = const. nach einem der in Abschnitt e, Fall II vorgeschlagenen Verfahren abzuleiten.

Deshalb wurden bei einer einzigen Schichtdickeneinstellung der Küvette 16 Spektren dieder drei Banden bei Temperaturen zwischen -72°C und -13°C aufgenommen. (Ein größerer Temperaturbereich konnte wegen der starken und dem Vorzeichen nach gleichen Temperaturabhängigkeit von Schichtdicke und Dichte von BCP nicht erfaßt werden).

Die Schichtdicke d wurde vor und nach der Aufnahme der Spektren interferometrisch zwischen -80°C und 0°C zu

$$d = 2.328 \cdot 10^{-3} - 4.999 \cdot 10^{-6} \cdot T + 3.578 \cdot 10^{-7} T^2 \qquad [cm]$$

bestimmt.

Die gemessenen Bandenintensitäten wurden wie bei den ersten Messungen Boltzmann-korrigiert; die korrigierten Meßdaten sind in Tab. E.6 zusammengefaßt. Die verschiedenen ΔH-Werte (-R·m) und die Ordinatenabschnitte b der Geraden, die sich aus den lnK', 1/T-Diagrammen ergeben, sind zusammen mit den Standardabweichungen ΔlnK' aus Tab. E.7 ersichtlich. Sie stimmen mit den entsprechenden Werten aus den Messungen I überein.

Die aus den ε_i, ε_k-Diagrammen von Abb. [illegible] erhaltene [illegible], ergeben sich auch hier beim Auftragen der gemessenen Bandenintensitäten keine gekrümmten Kurven, sondern mit sehr guter Näherung

Nr.	[°C]	[1/°K]	Korrigierte relative Bandenintensität E [Flächeneinheiten]			ϱ_{BCP}	d	$\bar{E} = E/(\varrho \cdot d)$ [FE.cm²/g]			$\ln K' = \ln \frac{E_i}{E_k}$		
			1351	1291	695	[g/cm³]	[cm]	1351	1291	695	1351/1291	1351/695	1291/695
120	-65.50	.00482	614.1	468,1	672.6	.8738	.00419	1676	1278	1836	.2714	-.0910	-.3625
121	-57.0	.00463	540.1	410.1	546.5	.8655	.00377	1652	1254	1672	.2753	-.0118	-.2871
124	-28.0	.00408	382.1	314.2	352.0	.8371	.00274	1660	1365	1529	.1958	.0820	-.1138
125	-17.0	.00390	336.2	280.2	272.0	.8264	.00251	1616	1347	1308	.1821	.2117	.0295
126	-67.0	.00485	638.1	504.1	689,8	.8753	.00426	1707	1348	1846	.2357	-.0780	-.3137
127	-57.0	.00463	562.1	442.1	567.2	.8655	.00377	1719	1352	1735	.2401	-.0090	-.2491
128	-52.0	.00452	512.1	402.1	489.4	.8606	.00355	1673	1313	1599	.2418	.0452	-.1965
129	-41.0	.00431	442.1	362.1	399.5	.8499	.00313	1659	1359	1499	.1995	.1013	-.0981
130	-31.5	.00414	394.1	328.2	360.1	.8406	.00284	1650	1374	1508	.1832	.0902	-.0929
131	-21.0	.00397	352.2	288.2	305.9	.8303	.00259	1636	1339	1421	.2004	.1409	-.0595
133	-66.0	.00483	634.1	502.1	653.7	.8743	.00421	1719	1361	1773	.2334	-.0304	-.2638
134	-72.0	.00497	670.0	502.0	701.0	.8802	.00454	1675	1255	1753	.2886	-.0451	-.3338
135	-67.5	.00486	624.0	472.1	665.3	.8758	.00429	1658	1254	1768	.2791	-.0639	-.3431
136	-69.5	.00491	652.0	498.1	683.5	.8777	.00440	1686	1288	1768	.2694	-.4709	-.3164
137	-62.0	.00474	582.1	454.1	596.4	.8704	.00401	16666	1299	1707	.2483	-.0242	-.2726
140	-13.0	.00384	330.2	280.2	267.4	.8225	.00245	1636	1388	1324	.1640	.2110	-0469

Ergebnisse IR-Intensitätsmessungen II.

gerade Linien. Die aus den Messungen I folgende Nichtsignifikanz des Fateley-Test wird also hier durch die größere Dichte der Meßpunkte noch bekräftigt.

	$-R\cdot m$ [cal/Mol]		b		$\Delta\ln K'$
1351/1291	- 100.6	∓ 22	-0.18	∓ 0.05	0.017
1351/695	+ 475	∓ 37	+1.11	∓ 0.08	0.029
1291/695	+ 656	∓ 45	+1.28	∓ 0.10	0.034

Tab. E.7: Enthalpiedifferenzen ($-R\cdot m$), Ordinatenabschnitte b und Standardabweichungen $\Delta\ln K'$ aus den $\ln K'$, $1/T$-Geraden. Messungen II.

Die Veränderungen, die sich durch die Einführung der normierten Bandenintensitäten $\bar{E}$ anstelle der gemessenen, d.h. nicht normierten E in den verschiedenartigen Diagrammen **ergeben, sind durch** Vergleich von Abb. E.11 mit Abb. E.12 sowie von Abb. E.13 mit Abb. E.14 ersichtlich. Die größere Streuung der normierten Bandenintensitäten kommt durch die zusätzliche Meßgenauigkeit für die Dichte von BCP ϱ sowie vor allem für die Schichtdicke der Küvette d zustande.

Würde man aus der Steigung der "Geraden" in Abb. E.12 jeweils das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten nach (41) bestimmen, so würde sich $(\varepsilon_{1351}/\varepsilon_{1291}) > 0$ und $(\varepsilon_{1291}/\varepsilon_{695}) > 0$ ergeben, was dem (von den beiden ersten abhängigen) dritten Verhältnis $(\varepsilon_{1351}/\varepsilon_{695}) < 0$ widersprechen würde, da $\varepsilon > 0$ sein muß für alle drei Banden.

Man erkennt aus Abb. E.14, daß die normierte Intensität der trans-Bande bei 1291 cm^{-1} mit zunehmender Temperatur schwach ansteigt, **während** diejenige der gauche-Bande bei 1351 cm^{-1} schwach abfällt. Die Intensität der gauche-Bande bei 695 cm^{-1} nimmt demgegenüber mit zunehmender Temperatur außerordentlich stark ab.

Da fast keine Beispiele bekannt sind, in denen der Extinktionskoeffizient von IR-Banden in der flüssigen Phase mit zunehmender Temperatur größer wird (vgl. Abschnitt d), darf als fast sicher

betrachtet werden, daß die Zunahme der Intensität der 1291-cm^{-1}-Bande auf einer Zunahme der Besetzungszahlen des trans-Konformeren beruht. Aus Gleichung (A2) läßt sich damit ohne Rechnung der qualitative Schluß ziehen, daß das trans-konformere einen größeren Enthalpieinhalt als das gauche-konformere haben muß, ΔH also negativ ist. Da für jede Temperatur $E_{1351}/E_{695} = E_{gauche}/E_{gauche} = \varepsilon_{1351}/\varepsilon_{695}$ sein muß, folgt als Mittelwert der beiden Meßreihen I und II (vgl. Tab. E.4 und E.6) $d(\varepsilon_{1351}/\varepsilon_{695})/dT = 4 \cdot 10^{-3}$. Das Verhältnis $\varepsilon_{1351}/\varepsilon_{695}$ ist also nicht etwa konstant, wie man aus Abb. E.11 fälschlicherweise schließen könnte, sondern nimmt bei 100 Grad Temperaturzunahme um ca. 40 % zu.

Mit den Meßpunkten $\bar{E}_g$, $\bar{E}_t$, T der Tab. E.6 konnte keine physikalisch sinnvolle Lösung des Systems (30) nach einem linearen Fehlerquadratverfahren erhalten werden: der ausgeglichene Wert für das als konstant angesetzte Verhältnis der Extinktionskoeffizienten ergab sich bei allen drei Möglichkeiten $(\varepsilon_{1351}/\varepsilon_{1291})$, $(\varepsilon_{1351}/\varepsilon_{695})$ und $(\varepsilon_{1291}/\varepsilon_{695})$ als negativ. Auch eine Quadratic-Programming-Methode [257-259] mit den Ungleichungen

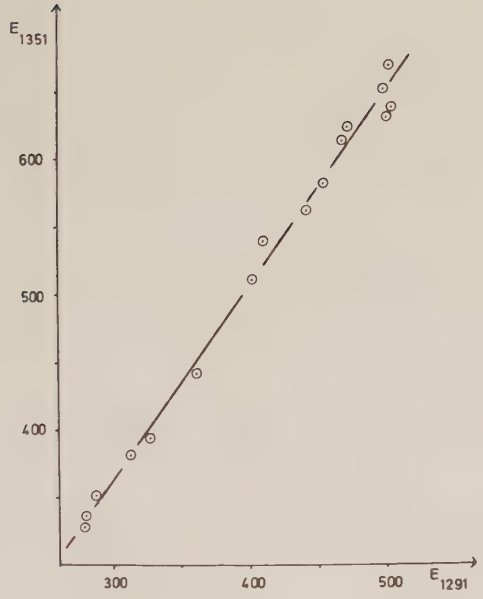
$$(\varepsilon_i/\varepsilon_k) \geq 0 \; ; \quad \varepsilon_i^o + \varepsilon_i^1 T \geq 0 \; ; \quad \varepsilon_k^o + \varepsilon_k^1 T \geq 0$$

als Nebenbedingungen zu (30) lieferte nur die Randwerte als Lösungen.

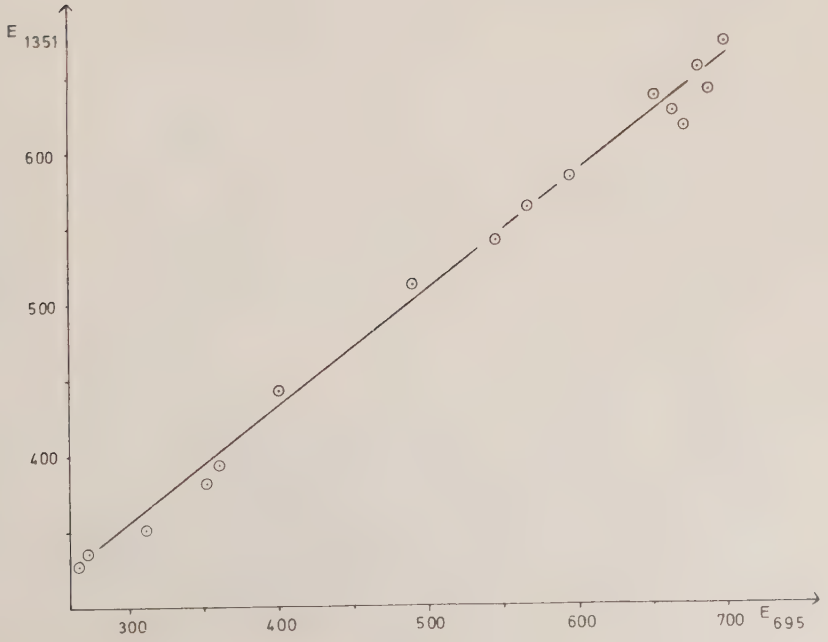
Der Grund für das Scheitern der numerischen Datenauswertung lag in der zu großen Streuung der Meßwerte $\bar{E}_g$, $\bar{E}_t$ und T, wie durch die Eingabe von exakten, berechneten "Meßdaten" in das Rechenprogramm gezeigt werden konnte. Eine statistische Veränderung der berechneten Eingabedaten $\bar{E}_g$ und $\bar{E}_t$ um ca. 1 % veränderte den ausgeglichenen Wert für $(\varepsilon_i/\varepsilon_k)$ von z.B. 1.0 auf 0.6 ± 0.4, während man bei größeren Streuungen ein negatives Verhältnis der Extinktionskoeffizienten erhielt.

Eine der Hauptursachen für die verhältnismäßig große Streuung der gemessenen IR-Bandenintensitäten liegt nach Fujiyama[252] wahrscheinlich darin, daß bei Schichtdicken unter 1 mm das Lambert-

a


E 1351
600
500
400
300
400
500
E 1291

b


E 1351
600
500
400
300
400
500
600
700
E 695

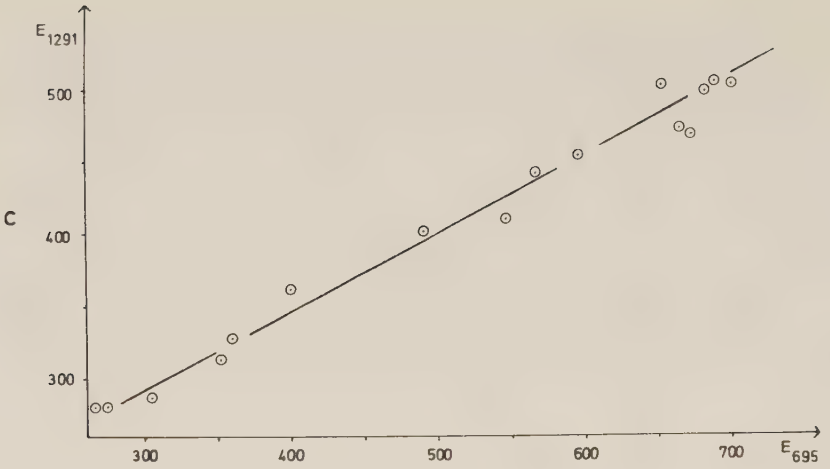
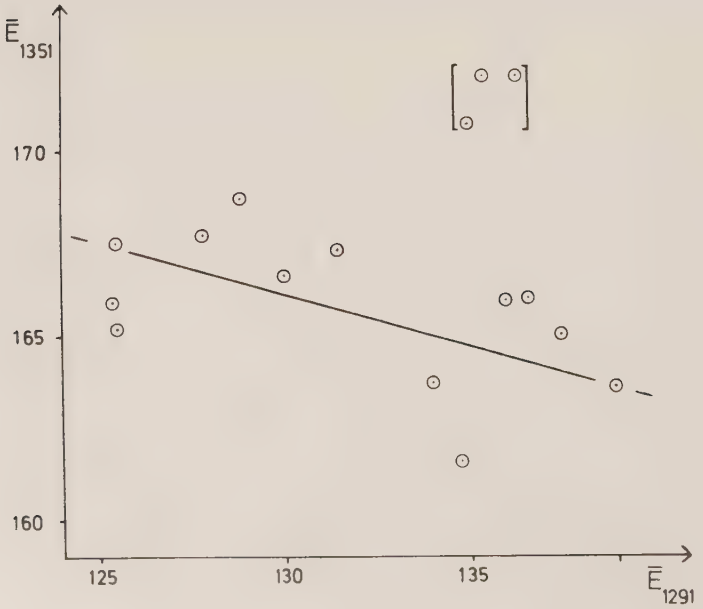
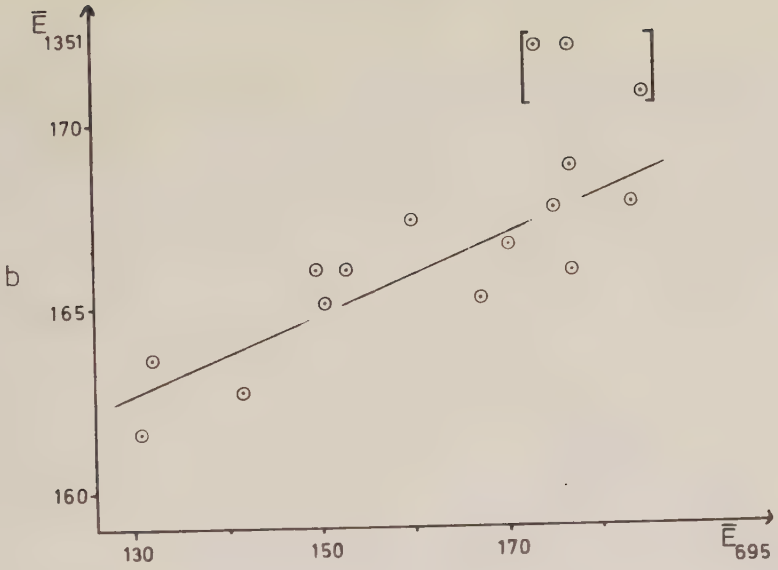


Abb. E.11: E_i, E_k-Diagramme zum Fateley-Test. Messungen II.



a



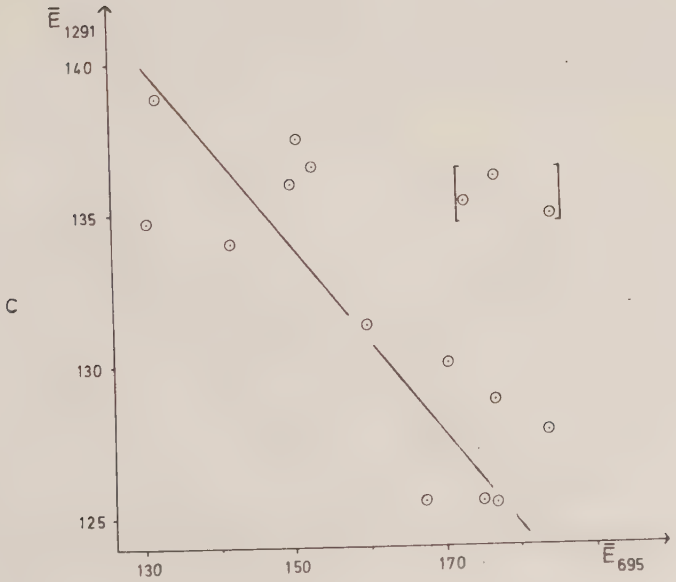


Abb. E.12: $\bar{E}_i, \bar{E}_k$-Diagramme, Messungen II. Die eingeklammerten Meßpunkte wurden bei der Lösung von Gleichung (30) nicht verwendet.

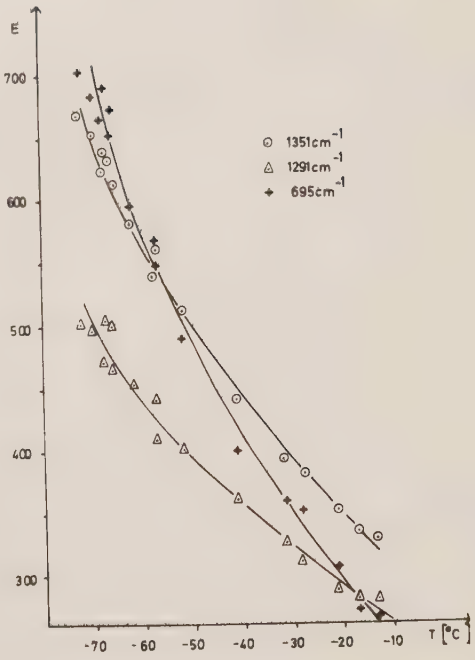


Abb. E.13: Gemessene Bandenintensitäten E als Funktion der Temperatur. Messungen II.

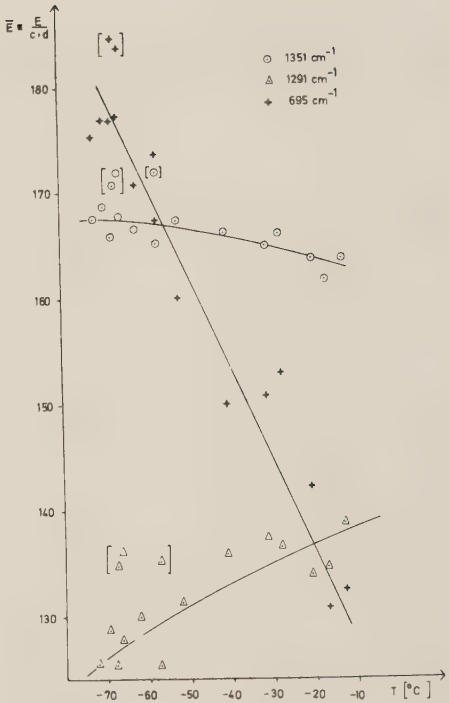


Abb. E.14: Normierte Bandenintensitäten $\bar{E}$ als Funktion der Temperatur. Messgn. II. Die gegenüber Abb. E.13 vergrößerte Streuung der Ordinate geht fast vollständig auf die Unsicherheit in der Schichtdickenbestimmung zurück.

Beersche Gesetz nicht mehr streng gilt. Da der rechungsindex der Substanz von der Temperatur und von der Wellenlänge abhängt und da die Intensitätsverluste durch Reflexion und Interferenz ihrerseits durch den Brechungsindex der Substanz bestimmt werden, ergibt sich eine temperaturabhängige Bandenverzerrung.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Als Mittelwert unserer IR-Intensitätsmessungen (I: -158 ∓ 42 cal/Mol, vgl. Tab. E.5; II: -181 ∓ 22 cal/Mol, vgl. Tab. E.7) und dem von de Meijere et al.[68] auf die gleiche Weise bestimmten Wert (-150 ∓ 15 cal/Mol) ergibt sich die gauche/trans-Isomerisierungsenthalpie des BCP zu $\Delta H = -160 \mp 15$ cal/Mol. Die gauche-Form ist in der flüssigen Phase also die energieärmere. Die sehr gute Übereinstimmung dieses Wertes mit dem NMR-spektroskopisch bestimmten von $\Delta H = -175 \mp 25$ cal/Mol[88] rechtfertigt nachträglich die Annahme $\varepsilon_{1351}/\varepsilon_{1291} = \text{const.}$; doch bleibt deren strenge Gültigkeit noch nachzuweisen.

Aus (9) läßt sich nach dem Fehlerfortpflanzugsgesetz der Fehler der Enthalpiedifferenz $\Delta\Delta H$, der allein durch die Temperaturabhängigkeit von $(\varepsilon_{1351}/\varepsilon_{1291})$ verursacht wird, für den Temperaturbereich zwischen -75°C und +55°C zu

$$\Delta\Delta H = 5 \cdot \Delta(\varepsilon_{1351}/\varepsilon_{1291})_{rel} \qquad [\text{cal/Mol}]$$

berechnen. $\Delta(\varepsilon_{1351}/\varepsilon_{1291})_{rel}$ ist dabei in % einzusetzen.

Da sich das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten der beiden typfremden gauche-Schwingungen bei 1351 und 695 cm^{-1} im Meßbereich um etwa 40 % ändert (vgl. unter "Messungen II"), ist mit großer Wahrscheinlichkeit $(\varepsilon_{1351}/\varepsilon_{1291})_{rel}$ nicht größer als 10 % (vgl. Tab. E.3). Das bedeutet, daß der maximale Fehler bei der IR-spektroskopischen Bestimmung der gauche/trans-Isomerisierungsenthalpie von BCP $\Delta H = \mp 50$ cal/Mol nicht übersteigt. Setzen wir den wahrscheinlichen Fehler zu ∓ 30 cal/Mol an, dann lautet das Ergebnis der IR-Intensitätsmessungen

$$\Delta H = -160 \mp 30 \text{ cal/Mol}$$

Mit $\Delta H = -160$ cal/Mol und der aus den Elektronenbeugungsmessungen von Traetteberg et al.[87] ermittelten Gleichgewichtskonstanten $K = 52.5/47.5$ bei $T = 293\,^{\circ}K$ läßt sich nach (3) die gesamte gauche/trans-Entropiedifferenz zu $\Delta S_{ges} = -0.36$ cal/Mol/Grad berechnen (vgl. Tab. E.8).

Daraus wurde nach (7) mit den Meßdaten der Tab. E.4 das als konstant angenommene Verhältnis der Extinktionskoeffizienten zu $(\varepsilon_{1351}/\varepsilon_{1291}) = 1.0 \mp 0.2$ bestimmt. Der Extinktionskoeffizient der gauche-Deformationsschwingung bei 1351 cm^{-1} ist also nur etwa halb so groß wie derjenige der trans-Deformationsschwingung bei 1291 cm^{-1}.

Mit $(\varepsilon_{1351}/\varepsilon_{1291}) = 1.0$ berechnet sich der Mittelwert der gauche/trans-Isomerisierungsentropie aus unseren beiden Messungen und derjenigen von de Meijere et al.[88] nach (27) zu $\Delta S_{ges} = -0.4$ cal/Mol/Grad. Die gute Übereinstimmung dieses Wertes mit den 0.36 cal/Mol/Grad aus den Elektronenbeugungsdaten (Tab. E.8) kann als eine weitere Bestätigung dafür angesehen werden, daß die Annahme $\varepsilon_g/\varepsilon_t = \text{const.}$ für die beiden Schlüsselbanden bei 1351 und 1291 cm^{-1} mit sehr guter Näherung zutrifft. Den mittleren Fehler von ΔS bestimmt man mit $\Delta b = \mp 0.1$ (vgl. Tab. E. und E.) und $\ln (\varepsilon_{1351}/\varepsilon_{1291}) = \mp 0.2$ zu $\Delta\Delta S = \mp 0.5$ cal/Mol/Grad.

Zieht man von der gesamten gauche/trans-Entropiedifferenz

$$\Delta S_{ges} = \Delta S_{stat} + \Delta S_U$$

den statistischen Beitrag $\Delta S_{stat} = R \cdot \ln 2 = 1.4$ cal/Mol/Grad ab, so erhält man mit

$$\Delta S_U = -1.8 \mp 0.5 \text{ cal/Mol/Grad}$$

ein Maß für die relative Beweglichkeit bzw. Unordnung der beiden verschiedenen Rotationsisomeren von BCl.

Der recht stark negative Wert von ΔS_U besagt, daß die energieärmsten Molekülschwingungen des s-trans-Konformeren bei tieferen Frequenzen liegen müssen als diejenigen des gauche-Konformeren. Dazu gehört insbesondere die jeweilige Torsionsschwingung um die CC-Zentralbindung. Das trans-Konformere ist also das beweglichere.

Dieses Ergebnis steht voll im Einklang mit der Vorstellung von Bastiansen und de Meijere[86a] sowie von Hagen, Hagen und

Fraetteberg[87], wonach die Torsionspotentialkurve von BCF in der s-trans-Form ein viel flacheres Minimum besitzt als in der gauche-Form. Die nach dem WHW-Modell berechnete van-der-Waals-Torsionspotentialkurve (Abb. C.10) bekräftigt dieses Bild. (vgl. dazu Kap. F und G).

Methode	ΔH [cal/Mol]	ΔS [cal/Mol/Grad]	Zitat
IR	-150 ∓ 15	-0.5	88
IR I	-158 ∓ 12	-0.33 ∓ 0.05	diese Arbeit
IR II	-181 ∓ 22	-0.36 ∓ 0.10	diese Arbeit
NMR	-175 ∓ 25		88
Elektronenbeugung ΔH = -160 cal/Mol T = 293 K K = 52.5/47.5		-0.36	87

Tab. E.8: Vergleich der experimentell bestimmten Werte für die gauche/trans-Isomerisierungsenthalpie und -entropie von BCF.

g) Experimentelles

Alle IR-Spektren wurden mit dem Zweitschreiber des Perkin-Elmer 225 Gitterspektrometers mit 10fach gedehnter Abszisse und in Extinktion aufgenommen, wobei die Registrierzeit pro Spektrum 1.5 - 2 Stunden betrug. Das Spaltprogramm wurde so ausgewählt, daß die von Ramsay[260] geforderte Bedingung für eine Verzerrungs-freie Aufzeichnung der Bande

$$\frac{\text{spektrale Spaltbreite } l}{\text{Bandenhalbwertsbreite } \Delta\nu_{1/2}} \leqq 0.1$$

immer erfüllt war (vgl. Tab. E.8 und Abb. E.8).

	spektrale Spaltbreite l $[cm^{-1}]$	kleinste Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ $[cm^{-1}]$	$\frac{l}{\Delta\nu_{1/2}}$
1351 cm^{-1}	0.40	5.00	0.08
1291 cm^{-1}	0.39	4.04	0.096
695 cm^{-1}	0.47	5.30	0.09

Tab. E.8: Spektrale Spaltbreite und kleinste Bandenhalbwertsbreite für die drei NOF-Banden.

Die Küvette, deren Schichtdicke kontinuierlich verstellt werden kann, wurde nach der Vorschrift von Jones und Hosack[261] gebaut. Das bei Hosack[262] beschriebene Temperaturregelgerät hielt die Temperatur besser als 0.3 Grad konstant; der Meßfehler der mit einem Cu/Konstantan-Thermoelement bestimmten Temperatur betrug ca. 2 Grad. Zur Glättung der Untergrundlinie E = 0 wurde nach Fujiyama[232] in den Vergleichsstrahlengang des Spektrometers ein Doppelfenster aus gleichem Material (AgCl) und mit gleicher Dicke wie bei der Küvette eingebracht.

Da sich die beiden Banden bei 1351 und 1291 cm^{-1} praktisch nicht überlagern und da die Bande bei 695 cm^{-1} vollkommen isoliert ist (vgl. Abb. E.7), wurde die relative Absorptionsintensität direkt durch Planimetrierung der Zweitschreiberspektren bestimmt. Sowohl in Meßreihe I als auch in Meßreihe II wurde über einer waagerechten Basislinie E = 0 integriert. Der relative Fehler bei der Planimetrierung war kleiner als 0.5 %.

Zur Lösung von (25) und (31) mit den Meßdaten wurde ein Fortran-Rechenprogramm für ein lineares Fehlerquadratverfahren mit Zusatz für lineare Gleichungen und Ungleichungen als Nebenbedingungen (Quadratic Programming) nach Golub und Saunders[257] sowie Ravindran[259] geschrieben. Die Rechnungen wurden auf der Univac 1108 Rechenanlage der Gesellschaft für wissenschaftliche Datenverarbeitung, Göttingen durchgeführt.

Die Dichte von BCP bstimmte man mit einem 1 ml Volumen fassenden Pyknometer mit Kapillarrohr bei 7 Temperaturen zwischen -60°C und +50°C. Als Eichsubstanz verwendete man Methanol, dessen relative Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur durch die Formeln von Timmermans[263] und Young[264] gegeben war.

Die Reinheit des bei den Messungen verwendeten BCPs war laut gaschromatographischer Prüfung größer als 99 %.

Darstellung von Bicyclopropyl[267] aus Vinylcyclopropan

Das aus Cyclopropylmethylketon[265] nach Kirmse et al.[266] dargestellte VCP wurde folgendermaßen weiterverarbeitet:

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Gaseinlaßhahn, Rückflußkühler, 500-ml-Tropftrichter und Magnetrührer legte man unter Stickstoff 50 g (0.74 Mol) Vinylcyclopropan, 118 g (0.96 Mol) Diäthylzink und 50 ml Penten vor. Dazu tropfte man innerhalb von 8 Std. 423 g (1.58 Mol) Methylenjodid. Dabei fiel ein weißer Niederschlag aus. Die erkaltete Suspension tropfte man langsam und unter schnellem Rühren in 500 ml 1-prozentige Salzsäure. Reichte diese Menge an HCL nicht aus, wurde weiter HCl zugegeben, bis beide Phasen nicht mehr getrübt waren. Danach wurde die organische Phase abgetrennt und nacheinander 3 bis 4 mal mit 100 ml gesättigter Ammoniumchlorid-, 5-prozentiger Natrium-

hydrogencarbonat-, gesättigter Natriumchlorid- und 5-prozentiger Natriumsulfat-Lösung ausgeschüttelt. Die über Natriumsulfat getrocknete Lösung wurde über eine 65-cm-Spaltrohrkolonne rektifiziert, nachdem 50 g (0.32 Mol) Äthyljodid zugefügt waren:

Bicyclopropyl bildet mit Äthyljodid ein Azeotrop mit 18.2 Gew.-% (30 Mol-%) BCP, welches bei 70-71 °C siedet. Dieses Gemisch wurde bei der Rektifikation sehr rein erhalten und anschließend gaschromatographisch getrennt (Säule SE 30, 1m, Säulentemp. 60°C). Ausbeute nach GC-Trennung 48 g BCP = 64 % d. Theorie.

F. Untersuchungen im fernen Infrarot-Spektralbereich

a) Einführung

Die Torsionsschwingungen um CC-Einfachbindungen von organischen Molekülen gehören zu den am leichtesten anregbaren Molekülschwingungen und erscheinen deshalb im fernen Infrarot - Spektralbereich bei Frequenzen unter 300 cm^{-1}. Die FIR-Spektroskopie erlaubt es, bei Molekülen mit gehinderter innerer Rotation aus der Frequenzlage der Torsionsschwingungsbanden der einzelnen Rotameren sowie deren Feinstruktur Aussagen über die Höhe der Energiebarrieren und die genaue Form der Torsionspotentialkurve abzuleiten[269].

Ist nur die Frequenz der Torsions-Grundschwingung in einem der Minima der Torsionspotentialkurve bekannt, so läßt sich aus ihr die Krümmung der Torsionspotentialkurve im entsprechenden Minimum näherungsweise bestimmen[270,271].

Die Torsionspotentialkurve sei durch die Fourierreihe

$$V(\varphi) = 1/2 \sum_n V_n(1+\cos n\varphi) \qquad (1)$$

gegeben. In jedem der Minima der TPK wird dann für kleine Auslenkungen φ das Potential $V(\varphi)$ näherungsweise durch die Parabel

$$V(\varphi) = 1/4\ (V_1 + 4V_2 + 9V_3 + \ldots)\varphi^2 \qquad (2)$$

dargestellt[271]. Setzt man

$$V^* = V_1 + 4V_2 + 9V_3 + \ldots \qquad (3)$$

so erhält man aus (2) und (3) das harmonische Näherungspotential

$$V(\varphi) = 1/4\ V^*\varphi^2 \qquad (4)$$

Vergleicht man nun dieses mit dem bekannten harmonischen Kraftgesetz

$$V(\varphi) = 1/2\ k\varphi^2 \qquad (5)$$

in dem die Torsions-Schwingungsfrequenz ν_{tors} mit der Kraftkonstanten k_{tors} und dem reduzierten Trägheitsmoment der inneren Rotation I_r durch

$$\nu_{tors} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k_{tors}}{I_r}} \qquad (6)$$

in Beziehung steht, dann erhält man mit $\tilde{\nu}_{tors} = c \cdot \nu_{tors}$ ($\tilde{\nu}_{tors}$ in cm^{-1}, ν_{tors} in sec^{-1}, c ist die Lichtgeschwindigkeit in cm/sec)

$$V^* = 8\pi^2 c^2 I_r \tilde{\nu}^2_{tors} \qquad (7)$$

V^* hat nach (4) die Maßeinheit einer Kraftkonstanten und bringt nach (7) die Energieparameter der Fourierreihe der Torsionspotentialkurve V_n mit der Torsionsfrequenz $\tilde{\nu}_{tors}$ und über das reduzierte Trägheitsmoment I_r mit der Geometrie der einzelnen Rotameren in Verbindung.

Dieser Berechnung von V^* liegt die Forderung zugrunde, daß $\tilde{\nu}_{tors}$ die Frequenz des $v = 0 \rightarrow 1$ Übergangs ist und daß die Torsionsschwingung nicht mit anderen Molekülschwingungen oder der äußeren Rotation des Gesamtmoleküls koppelt: d.h. die Coriolis-Wechselwirkung muß vernachlässigbar sein. Außerdem ist V^* nur dann ein gutes Maß für die Krümmung im Potentialminimum, wenn die anliegenden Potentialbarrieren hoch sind.

b) Untersuchungen

Bei der Totalzuordnung des Schwingungsspektrums von BCl konnte de Meijere[185] die Zugehörigkeit der relativ intensitätsschwachen Bande bei 72 cm^{-1} zu einer der beiden Torsionsschwingungen um die CC-Zentralbindung sichern. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um die Torsionsschwingung des gauche-Konformeren. Dafür sprechen zwei Hauptgründe:

1) Mit dem CNDO/INDO-Verfahren (vgl. Kapitel B) wird für die gauche-Torsionsschwingung eine größere Dipolmomentänderung und damit eine größere Absorptionsintensität vorausgesagt als für die trans-Torsionsschwingung. Die Bande bei 72 cm^{-1}

ist aber die bisher einzig beobachtete, die zu einer Torsionsschwingung gehört.

2) Der um 1.8 cal/Mol/Grad größere Entropieinhalt der s-trans-Form von BCF gegenüber demjenigen der gauche-Form ist zusammen mit den entsprechenden reduzierten Trägheitsmomenten von BCF (vgl. Abb. F.2) ein weiterer Hinweis darauf, daß die Torsionsschwingung des s-trans-Konformeren bei einer kleineren Frequenz als 72 cm^{-1} liegt.

Da bei Raumtemperatur die angeregten Torsionszustände schon sehr stark sind (bei 72 cm^{-1} zu mehr als 30 %), wird das Torsionsspektrum mit Sicherheit durch eine Überlagerung von Grundschwingung und angeregten Schwingungen (hot bands) dargestellt[272]. Dieser Umstand erhöht die Fehlergrenze für $\tilde{\nu}^{g}_{tors}$ auf etwa $\mp$ 3 cm^{-1}.

Nach Wood[273] nimmt die Wechselwirkung zwischen der Torsionsbewegung und der Rotation des gesamten Moleküls mit steigender Asymmetrie der Potentialminima schnell ab. Die in der CNDO-, INDO- und EmP-Näherung berechneten Torsionspotentialkurven von BCF zeigen übereinstimmend ein deutlich asymmetrisches gauche-Potentialminimum (vgl. Abb. D.1). Deshalb darf für eine abschätzende Bestimmung von V^{*}_{g} die Coriolis-Kopplung für das gauche-Konformere in erster Näherung als vernachlässigbar angesehen werden.

Die Hauptträgheitsmomente I_A, I_B und I_C (Abb. F.1) sowie das reduzierte Trägheitsmoment I_r der inneren Rotation um die zentrale CC-Bindung (Abb. F.2) von BCF wurden nach Pitzer[274] mit zwei verschiedenen Geometrien (I und II, vgl. Tab. D.2) in Abhängigkeit vom Torsionswinkel in Schritten zu 10° berechnet.

In Abb. F.3 und F.4 sind die auf entsprechende Weise berechneten reduzierten Trägheitsmomente von VCl (Geometrie I und II) und Butadien-1,3 dargestellt. Für das BCl erhielt man mit dem aus Geometrie I bestimmten reduzierten Trägheitsmoment I_r, einem gauche-Diederwinkel von 50° sowie der gauche-Torsionsfrequenz von 72 $\mp$ 3 cm^{-1} nach (7)

V^{*}_{g} = ($\mp$) kcal/Mol

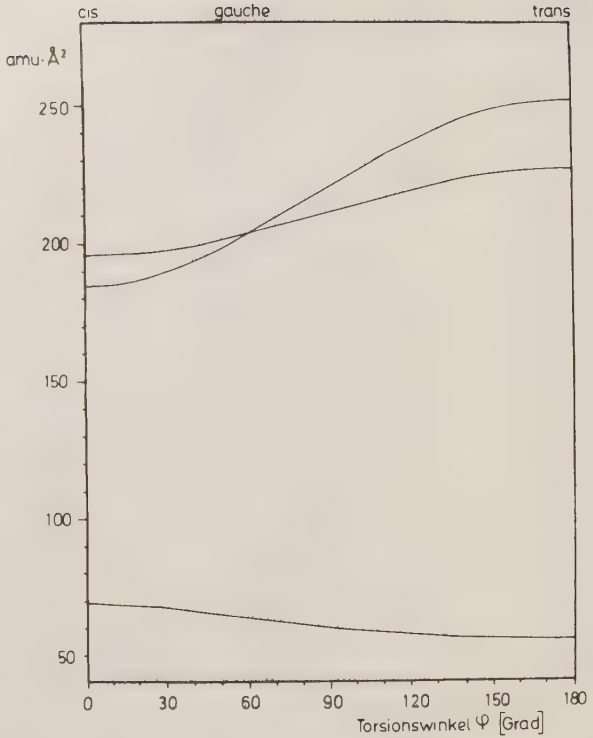


Abb. E.1: Haupt-Trägheitsmomente von BCP in Abhängigkeit vom Torsionswinkel der inneren Rotation. Geometrie I, vgl. Tab. E.2.

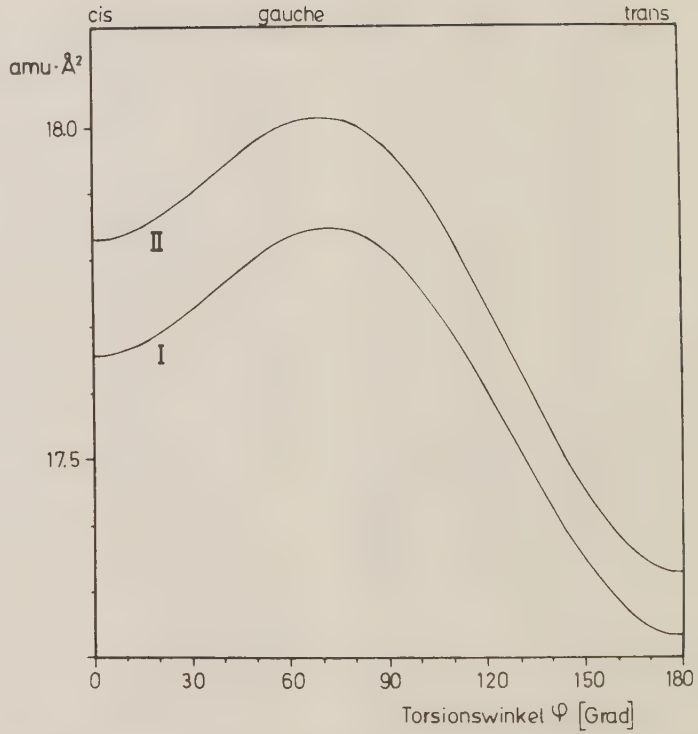


Abb. E.2: Reduzierte Trägheitsmoment der inneren Rotation von BCP in Abhängigkeit vom Diederwinkel φ. I: Geometrie I; II: Geometrie II; vgl. Tab. E.2.

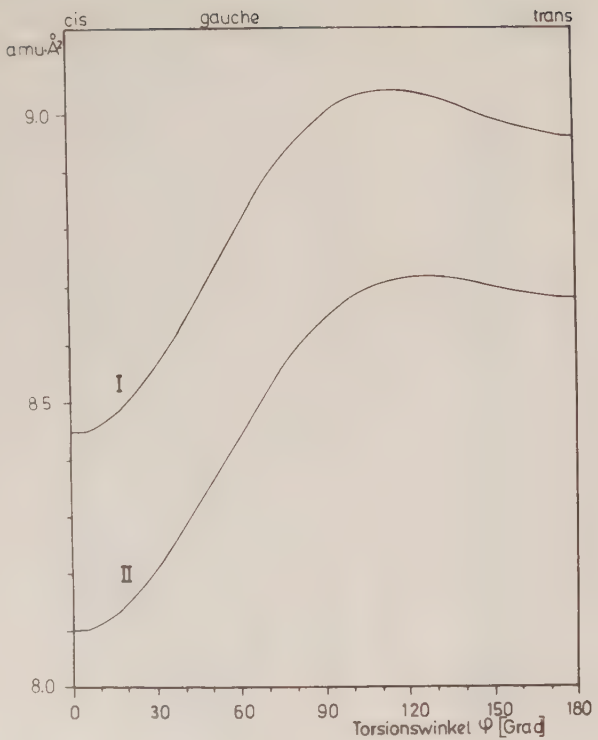


Abb. F.3: Reduziertes Trägheitsmoment der inneren Rotation von VCP in Abhängigkeit vom Diederwinkel φ. I: Geometrie I; II: Geometrie II; vgl. Tab. D.2.

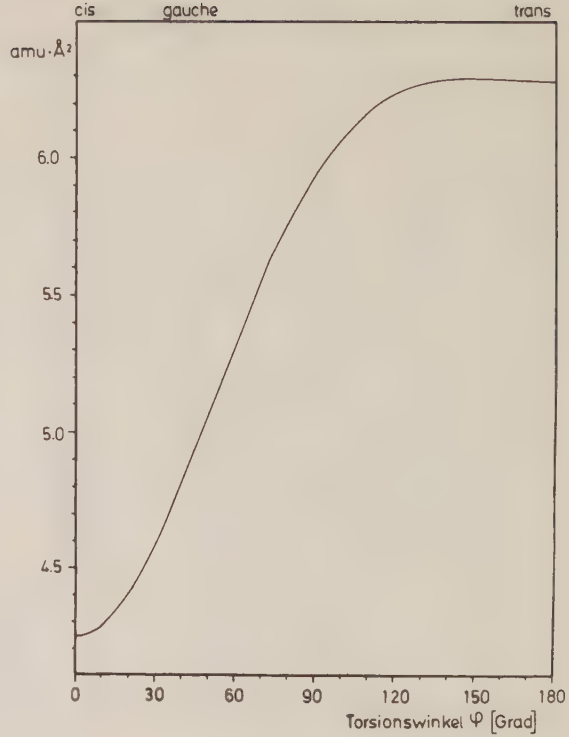


Abb. F.4: Reduziertes Trägheitsmoment der inneren Rotation von Butadien in Abhängigkeit vom Diederwinkel φ. Zur Geometrie vgl. Tab. D.2.

Aus Tab. F.1 geht hervor, daß V_g^* nur schwach vom Diederwinkel des gauche-Rotameren abhängt.

φ	I_r [amu Å^2]	V_g^* [cal/Mol]	[cm^{-1}]
40°	17.765	15623	5464
50°	17.804	15658	5477
60°	17.834	15683	5486

Tab. F.1: Abhängigkeit von V^* des DCl vom gauche-Torsionswinkel φ. I_r wurde mit Geometrie 1 berechnet (vgl. Tab. D.2).

Aus der gemessenen gauche/trans-Entropiedifferenz von $\Delta S_{g,t} = -1.8 \pm 0.5$ cal/Mol/Grad (vgl. Kapitel ·) läßt sich die zu erwartende Frequenz der trans-Torsionsschwingung $\tilde{\nu}_{tors}$ sowie V_t^* folgendermaßen abschätzen[275,276]:

Die gemessene Isomerisierungsentropie ist die Summe aus einem Schwingungsanteil ΔS_s, einem Rotationsanteil ΔS_r (Rotation des Gesamtmoleküls, d.h. äußere Rotation) und einem Translationsanteil ΔS_t

$$\Delta S_U = \Delta S_s + \Delta S_r + \Delta S_t \qquad (8)$$

Der Schwingungsanteil ΔS_s berechnet sich nach

$$\Delta S_s = R \cdot \ln(q_s^g / q_s^t) \qquad (9)$$

wobei

$$q_s = \prod_{i=1}^{3N-6} (1 - \exp(-h\tilde{\nu}_i / RT))^{-1} \qquad (10)$$

die Schwingungs-Zustandsfunktion ist.

Der Rotationsanteil ΔS_r hängt nach

$$\Delta S_r = R \cdot \ln(Q_r^g / Q_r^t) = R \cdot \ln \left[\frac{I_A^g I_B^g I_C^g}{I_A^t I_B^t I_C^t} \right]^{\frac{1}{2}} \qquad (11)$$

von den Hauptträgheitsmomenten I_A, I_B und I_C ab.

Der Translationsanteil ΔS_t ist in der flüssigen Phase eine Funktion der Volumina der beiden Rotameren, v_g und v_t

$$\Delta S_t = R \cdot \ln(v_t^g / v_t^t) = R \cdot \ln(v_g / v_t) \qquad (12)$$

		I_A	I_B	I_C	$\left[\frac{I_A^g I_B^g I_C^g}{I_A^t I_B^t I_C^t}\right]^{\frac{1}{2}}$	ΔS_r
gauche	50°	201.202	198.105	64.866	0.91	-0.186
s-trans	180°	251.576	226.454	54.936		

Tab.F.2: Hauptträgheitsmomente der gauche- und trans-Form von BCP sowie Rotationsanteil der gauche/trans-Entropiedifferenz. Berechnet mit Geometrie I (vgl. Tab. D.2).

Setzt man $\Delta S_t = 0$ und nimmt an, der Schwingungsanteil ΔS_s des gauche/trans-Entropieunterschiedes von BCP beruhe allein auf den unterschiedlichen Torsionsfrequenzen im gauche-und trans-Minimum der Torsionspotentialkurve, dann berechnet sich nach (8) mit ΔS_U = -1.8 cal/Mol/Grad, ΔS_r = -0.186 cal/Mol/Grad (vgl. Tab. F.2) sowie T = 300°K und $\tilde{\nu}_{tors}^g$ = 72 cm^{-1} eine trans-Torsionsfrequenz von ca. 50 cm^{-1}. Daraus ergibt sich weiter nach (7) V_t^* = 2500 cal/Mol.

Nach (4) bedeutet dies anschaulich, daß die Kraftkonstante der Torsionsschwingung im trans-Minimum der Torsionspotentialkurve des EOH etwa 1/6 derjenigen im gauche-Minimum ist.

Es ist klar, daß diese Betrachtungsweise wegen der zugrundeliegenden Annahmen nur eine grobe Abschätzung sein kann.

G. Diskussion und Vergleich der unterschiedlichen Ergebnisse

a) Bicyclopropyl

In Tab. G.1 sind die für für das Konformationsverhalten von BCP charakteristischen Parameter zusammengefaßt, die mit den unterschiedlichen experimentellen und rechnerischen Methoden ermittelt wurden.

	IR (fl.)	NMR (fl.)	EB (gas)	CNDO/ INDO	EHT	WHW Fall 1	WHW Fall 2
gauche-Torsionswinkel	-	-	48.7°	53°	45°	50°	40°
Isomerisierungsenthalpie	-160±50	-175±25	-	0	(+2800)	-240	-450
Isomerisierungsentropie	-1.8±0.5	-	-1.8	-	-	-	-
cis-Barriere	-	-	-	2200	5300	3300	1800
gauche-Barriere	-	-	-	1200	4100	2500	500

Tab. G.1: Zusammenfassung der mit unterschiedlichen Methoden gewonnenen Parametern der Torsionspotentialkurve von BCP. Energien in [cal/Mol] , Entropien in [cal/Mol/Grad] .

Es kann damit als gesichert gelten, daß die gauche-Form von BCP in der flüssigen Phase um etwa 160 cal/Mol stabiler als die s-trans-Form ist. Ob sich das Vorzeichen der gauche-trans-Isomerisierungsenthalpie für das freie BCP-Molekül umkehrt, wie es vom CNDO/INDO-Modell vorausgesagt wird, muß noch offen bleiben. Die in der EHT-Näherung berechnete starke Destabilisierung des gauche-Konformeren von mehr als 2 kcal/Mol sowie die große cis-Energiebar-

riere sind beide durch eine Überbewertung sterischer Abstoßungseffekte zu erklären und dürfen als nicht signifikant bezeichnet werden.

Die aus den IR-Messungen und den Elektronenbeugungsdaten (im letzteren Fall unter der Annahme $\Delta H = -160$ cal/Mol) abgeleitete gauche/trans-Isomerisierungsentropie beträgt beide Male $\Delta S = -1.8 \mp 0.5$ cal/Mol/Grad (vgl. Tab. C.1). Die ausgezeichnete Übereinstimmung dieser weitgehend unabhängigen experimentellen Werte ist wohl eher zufällig. Dies geht einerseits aus der verhältnismäßig großen Fehlergrenze des IR-spektroskopisch bestimmten Wertes hervor; andererseits werden hier Ergebnisse miteinander verglichen, die im ersten Fall für das flüssige, im zweiten Fall für das gasförmige Molekül gelten. Bei der Auswertung der IR-Daten konnte aber der in der flüssigen Phase nicht vernachlässigbare[275] Translationsanteil ΔS_t nicht berücksichtigt werden.

Trotzdem darf der stark negative Wert der gauche/trans-Isomerisierungsentropie von BCP als ein aussagekräftiger Hinweis darauf angesehen werden, daß das trans-Konformere von BCP beweglicher ist als das gauche-Konformere. Dieser Hinweis wird bekräftigt durch die Form der reinen van-der-Waals-Torsionspotentialkurve (Abb. C.10, Optimierung ohne innere Barriere V_4), welche für die trans-Form einen breiten Winkelbereich gleichen Potentials, für die gauche-Form aber ein ausgeprägtes Minimum vorhersagt. Auch das EHT-Modell (Abb. D.1) zeigt diesen Unterschied in der Krümmung von gauche- und trans-Potentialminimum, der hauptsächlich auf sterische Wechselwirkung zurückgeht, deutlich an. Doch wäre es genauso wie das WHW- oder das CNDO/INDO-Modell überfordert, wollte man aus ihm signifikante quantitative Rückschlüsse auf die Kraftkonstanten von gauche- und trans-Torsionsschwingung ableiten und diese Werte den aus experimentellen Daten berechneten Kraftkonstanten $V_g^* = 15\,600 \mp 600$ cal/Mol und $V_t^* \approx 2500$ cal/Mol kritisch gegenüberstellen.

Genau wie aus den bisherigen experimentellen Befunden (UV-Spektrum, Schwingungsspektrum, Molekülstruktur, vgl. aber auch Photoelektronenspektrum, Tab. A.1) lassen sich auch aus den berechneten Torsionspotentialkurven des BCP - wenn überhaupt - nur geringe An-

zeichen für einen nennenswerten Beitrag konjugativer Wechselwirkung zum Konformationsverhalten erkennen:

Dies geht zum einen aus der reduzierten Überlappungspopulation der CC-Zentralbindung hervor, deren Wert in der Reihe Butadien, VCP, BCP abnimmt. Außerdem ist die Abhängigkeit dieser Überlappungspopulation von der Konformation beim BCP von allen drei Modellverbindungen dieser Reihe am geringsten (vgl. auch Abschn. d).

Zum anderen sind die mit der klassisch-mechanischen Methode (Abb. C.11, Optimierung mit innerer Barriere V_4) und den quantenchemischen Methoden(Abb. D.1) berechneten Torsionspotentialkurven alle dreizählig, wobei der Torsionswinkel der gauche-Barriere (außer in der EHT-Näherung) bei 120° liegt. Von einer starken konjugativen Wechselwirkung zwischen den beiden Cyclopropanringen erwartet man aber eine Verschiebung des Diederwinkels der gauche-Barriere in Richtung 90°, denn das "Konjugations"-Torsionspotential wird allgemein als zweizählig angenommen mit einem Maximum bei 90° und Minima für die s-cis und die s-trans-Form.

Als Ursache für Höhe und Diederwinkel der gauche-Potentialbarriere von BCP lassen sich aufgrund der mit dem WHW-Modell und der mit den semiempirischen quantenmechanischen Methoden berechneten Torsionspotentialkurven die folgenden möglichen Haupteinflüsse anführen:

1) Die gauche-Potentialbarriere ist eine Eigenschaft der zentralen CC-Bindung (vgl. Abb. C.11, Fall 1).

2) Die gauche-Potentialbarriere geht auf eine abstoßende Wechselwirkung der sp^3-hybridisierten Bent-bond-Orbitale (Interorbitalwinkel γ = 104°) zurück (vgl. Abb. C.11, Fall 2).

3) Die gauche-Potentialbarriere wird ähnlich wie beim VCP oder Butadien durch ein konjugatives Torsionspotential verursacht.

Einer Klärung der Frage, welcher der genannten Einflüsse im BCP vorherrscht, sollte man die experimentelle Bestimmung von Diederwinkel und Höhe der gauche-Barriere näherkommen können. Dies sollte dann gleichzeitig Hinweise auf die physikalische Realität des inneren Torsionspotentials V_4 des WHW-Modells mit sich bringen.

b) Vinylcyclopropan

Die Torsionspotentialkurve von VCP wird - im Gegensatz zu derjenigen des CP oder gar der des Butadiens - von allen drei semiempirischen quantenmechanischen Rechenverfahren sowohl qualitativ (in erster Näherung zweizählig) als auch quantitativ gleich vorausgesagt. Diese gute Übereinstimmung wird zwar durch eine der beiden ab-initio-Rechnungen von Lehre[41] noch zusätzlich bestätigt, doch steht das berechnete s-cis/s-trans-Konformerengleichgewicht im Widerspruch zu dem Elektronenbeugungsmessungen[20] nachgewiesenen gauche/s-trans-Gleichgewicht.

Die reine klassisch-mechanische Torsionspotentialkurve (Abb. C. 10, Optimierung ohne innere Barriere V_4) ist, anders als die quantenmechanisch ermittelten Potentiale, vierzählig, wobei die s-cis-Form gegenüber der s-trans-Form energetisch stark begünstigt ist.

Überlagert man diesem van-der-Waals-Torsionspotential ein zu $\varphi = 90^\circ$ symmetrisches, also zweizähliges "Konjugations"-Torsionspotential, wie es durch das Modell der Überlappung der p-Orbitale der zentralen C-Atome (vgl. Abb. ...) wahrscheinlich gemacht wird, so erhält man zwar näherungsweise das vorausgesagte gauche-Potentialmaximum bei $\varphi = 105^\circ$, doch bleibt die s-cis-Form stabiler als die s-trans-Form. Letzteres wird jedoch von den quantenmechanischen Rechnungen nicht bestätigt; auch liegen bisher noch keine experimentellen Hinweise für (allerdings auch keine definitiven gegen) diese Annahme vor.

Es muß also in der s-cis-Konformation des VCP eine Abstoßung erfolgen, die größer ist als die experimentell bestimmte gauche/trans- bzw. cis/trans-Isomerisierungsenthalpie $\Delta h = 1.2$ kcal/Mol.

Es wäre plausibel, diese Abstoßung auf eine Wechselwirkung zwischen den beiden äußeren p-Orbitalen des Dreirings und dem äußeren p-Orbital der Vinylgruppe zurückzuführen. Heilbronner et al.[43-45,278] konnten nämlich auf photoelektronenspektroskopischem Wege zeigen, daß homokonjugative Wechselwirkungen stark von der Molekülkonformation abhängen. Außerdem ist der Betrag der $(\sigma+\pi)$-Überlappungspopulation der CC-Zentralbindung, der von ... vorausgesagt wird, in der s-cis-Konformation (0.0510) kleiner als in der s-trans-Konformation (0.0575).

Trotzdem kann mit den augenblicklich vorliegenden Befunden die Möglichkeit nicht vollständig ausgeschlossen werden, daß das VCP als cis/gauche/trans-Gleichgewicht vorliegt, daß also das Konformationsverhalten von VCP durch ein vierzähliges Torsionspotential zu beschreiben wäre.

c) Butadien-1,3

Von den mit den semiempirischen quantenmechanischen Methoden berechneten Torsionspotentialen zeigt nur das mit dem EHT-Modell vorausgesagte eine gute Übereinstimmung mit den vorhandenen experimentellen Parametern. CNDO- und INDO-Modell vermögen das "Konjugations"-Torsionspotential offensichtlich nicht befriedigend wiederzugeben: bei ihnen fehlt die Destabilisierung der gauche-Konformation mit $\varphi = 90^{\circ}$ vollständig.

Die van-der-Waals-Torsionspotentialkurve von Butadien (Abb. C. 10, Optimierung ohne innere Barriere V_4) weist ein ausgeprägtes gauche-Potentialminimum bei $\varphi = 35^{\circ}$ sowie ein cis-Potentialmaximum auf. Sehr wahrscheinlich geht die beobachtete Stabilisierung der gauche-Konformation gegenüber der s-cis-Konformation auf diese klassischen intramolekularen Wechselwirkungen zurück.

Wird diesem van-der-Waals-Torsionspotential ein zu $\varphi = 90^{\circ}$ symmetrisches, zweizähliges "Konjugations"-Potential überlagert, so gelangt man in erster Näherung zur beobachteten Torsionspotentialkurve von Butadien (vgl. Abb. B.1). Allerdings muß auch hier wie beim VCl eine zusätzliche Destabilisierung der s-cis-Form gegenüber der s-trans-Form angenommen werden. Diese Annahme wird unterstützt durch die Voraussage der EHT-Rechnung, wonach der Betrag der $(\sigma+\pi)$-Überlappungspopulation der CC-Zentralbindung in der s-cis-konformation (0.8794) kleiner ist als in der s-trans-konformation (0.8877).

d) Der Gang der Daten in der Reihe BCP, VCP, Butadien

In Tab. G.2 sind die Werte einiger Größen angeführt, die charakteristisch sind für das Konformationsverhalten und für die konjugative Wechselwirkung zwischen den beiden Baugruppen Cyclopropyl- und/oder Vinylrest. Diese Werte sind teils beobachtet, teils berechnet und stellen die heute wahrscheinlichsten Werte dar (vgl. Abschn a bis c).

Parameter	BCP	VCP	Butadien
gauche-Barriere [kcal/Mol]	2	3-4.5	5-7
Torsionswinkel der gauche-Barriere	120°	105°	95°
Torsionswinkel des gauche-Minimums	48.7°	60-70°	30-40°
gauche/trans-Isomerisierungsenergie [cal/Mol]	-160	+1200	+2100
Überlappungspopulation der CC-Zentralbindung (EHT) s-trans-Konformation	0.8094	0.8375	0.8877
Maximale Änderung der Überlappungspopulation bei der inneren Rotation	0.010	0.018	0.048
Atom/Atom-Resonanzintegral (aus Photoelektronen-Spektren) [eV]	-1.73	-2.0	-2.4

Tab. G.2: Vergleich von charakteristischen Parametern in der Reihe BCP, VCP, Butadien. Nicht unterstrichen: berechnete Werte; - - - - : beobachtete, jedoch noch nicht gesicherte Werte; ——— : beobachtete Werte.

Im einzelnen ist aus Tab. G.2 folgendes zu erkennen:

a) Die Höhe der gauche-Potentialbarriere nimmt vom BCP zum Butadien zu.

b) Der Diederwinkel der gauche-Barriere nimmt von 120° beim BCP auf 95° beim Butadien ab.

c) Der Enthalpieinhalt der gauche-Konformation relativ zu demjenigen der s-trans-Konformation nimmt vom BCP zum Butadien zu.

d) Die Überlappungspopulation der CC-Zentralbindung der jeweiligen s-trans-Konformation nimmt vom BCP zum Butadien zu.

e) Die relative Änderung der Überlappungspopulation der CC-Zentralbindung in Abhängigkeit von der Molekülkonformation nimmt vom BCP zum Butadien zu.

f) Der absolute Betrag des Atom/Atom-Resonanzintegrals der CC-Zentralbindung nimmt für die entsprechenden sterisch fixierten Bauelemente vom BCP zum Butadien zu.

Es fällt in Tab. G.2 auf, daß sich die Werte fast aller Parameter linear in der Reihe BCP, VCP, Butadien ändern. Damit erhält die Vorstellung, wonach das VCP eine Stellung in der Mitte zwischen BCP und Butadien einnimmt, eine quantitativen Rückhalt. Diese Mittelstellung bezieht sich sowohl auf das Konformationsverhalten als auch auf das Ausmaß der konjugativen Wechselwirkung zwischen den beiden quasi-π- bzw. π-Zentren.

Eine quantitative Aussage über den Betrag der Konjugationsenergie in der jeweiligen s-trans-Form kann jedoch nur den Charakter einer Abschätzung haben:

Aus dem Vergleich von van-der-Waals-Torsionspotential (Abb. C.10) mit dem entsprechenden experimentellen bzw. berechneten Gesamt-Torsionspotential (Abb. D.1 - D.3) läßt sich ableiten, daß die maximale Konjugationsenergie etwa von der Größenordnung der jeweiligen gauche-Barriere sein muß. Sie beträgt demnach beim BCP etwa 2 kcal/Mol, beim VCP etwa 4 kcal/Mol und beim Butadien etwa 6 kcal/Mol.

H. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit sollte das Konformationsverhalten einiger Bicyclopropylderivate und -analoga einerseits mit dem klassisch-mechanischen Westheimer/Hendrickson/Liberg-Verfahren, welches intramolekulare van-der-Waals-Wechselwirkungen sowie die mit der Änderung der Atomabstände und Bindungswinkel verbundene Energie erfaßt, und andererseits mit den semiempirischen quantenmechanischen Näherungsverfahren CNDO, INDO und EHT untersucht werden.

Zur Berechnung der Torsionspotentialkurven mit dem klassisch-mechanischen WHW-Modell wurde ein Fortran-Rechenprogramm entwickelt, welches die Spannungsenergie des betreffenden Moleküls bei konstantem Diederwinkel der inneren Rotation (3N-5 Freiheitsgrade) minimisiert.

Die Torsionspotentialkurven folgender Moleküle wurden berechnet: Bicyclopropyl, Vinylcyclopropan, Butadien; Isopropylcyclopropan, Vinylisopropyl (2-Vinylpropan), Diisopropyl, Hexamethyläthan; Methylcyclopropan, 1,1'-Dimethyl-Bicyclopropyl; trans,trans- und cis,trans-2,3,2',3'-Tetramethyl-Bicyclopropyl und Oktamethyl-Bicyclopropyl (vgl. Abb. C.2). Dabei optimierte man die Gesamtenergie bei den meisten Verbindungen sowohl mit als auch ohne innere Torsionsbarriere. Die einzelnen Parameter des jeweiligen inneren Molekülkraftfeldes wurden zum Teil empirisch optimiert; insbesondere wurde die innere Torsionsbarriere für die CC-Einfachbindungen als symmetrisch dreizählig angenommen ($V_4 = V_0(1 - \cos 3\varphi)$).

Die mit diesem Modell berechneten Torsionspotentiale stimmen in allen Fällen gut mit den entsprechenden beobachteten Parametern überein.

Die semiempirischen quantenmechanischen Näherungsverfahren CNDO, INDO und EHT wurden auf die Berechnung der Torsionspotentialkurven von Bicyclopropyl, Vinylcyclopropan, Butadien und 1,1'-Difluor-Bicyclopropyl angewandt. Auch bei diesen Verbindungen kommt - im Einklang mit den Befunden anderer

Autoren - zum Ausdruck, daß das CNDO- und das INDO-Modell die konjugative Wechselwirkungsenergie in Abhängigkeit von der Molekülkonformation nut ungenügend berücksichtigen (Beispiel Butadien), während das EHT-Modell die sterische Abstoßung überbetont (Beispiel Bicyclopropyl).

CNDO- und INDO-Verfahren geben das beobachtete Konformationsverhalten des Bicyclopropyls gut wieder. Für das Vinylcyclopropan sagen alle drei Modelle in sehr guter Übereinstimmung ein s-cis/s-trans-Gleichgewicht voraus; das beobachtete gauche-Potential wird jedoch in keinem Fall signifikant reproduziert. Beim Butadien stehen die Ergebnisse der EHT-Rechnung sowohl mit dem Experiment als auch mit bekannten ab-initio-Rechnungen ausgezeichnet im Einklang; dagegen versagen hier CNDO- und INDO-Modell vollständig. Das Konformationsverhalten des 1,1'-Difluor-Bicyclopropyls wird in erster Näherung von den drei Modellen insofern gleich vorausgesagt, als sie alle auf ein breites s-trans-Potentialminimum sowie eine s-cis-Potentialbarriere von 5-8 kcal/Mol führen. Unterschiede zwischen den einzelnen Modellen bestehen in der Voraussage der relativen Stabilität von gauche- und s-trans-Konformerem.

Sowohl aus dem genauen Verlauf der Torsionspotentialkurven als auch aus dem Betrag der Überlappungspopulation der jeweiligen CC-Zentralbindung und ihrer Abhängigkeit vom Diederwinkel der inneren Rotation konnten weitere Hinweise dafür abgeleitet werden, daß die konjugative Wechselwirkung zwischen den quasi-π- bzw. π-Elektronen-Delokalisationszentren Cyclopropyl- und/oder Vinylgruppe in der Reihe Bicyclopropyl, Vinylcyclopropan, Butadien zunimmt. Weiter geht aus den Befunden hervor, daß die konjugative Wechselwirkung im Bicyclopropyl nur einen Beitrag zum Konformationsverhalten leisten kann.

Bei den <u>IR-spektroskopischen</u> Untersuchungen wurde durch die Messung der Absorptionsintensität zweier typgleicher BCP-Banden bei unterschiedlichen Temperaturen für das Gleichgewicht $BCP_{s\text{-}trans} \rightleftharpoons BCP_{gauche}$ die Enthalpiedifferenz zu ΔH = -160 cal/Mol und die Entropiedifferenz zu ΔS = -1.8 cal/Mol/Grad in zwei voneinander unabhängigen Meßreihen bestimmt. Aus dem

Wert von ΔS wurde geschlossen, daß das trans-Konformere von Bicyclopropyl eine größere Beweglichkeit besitzt als das gauche-Konformere. Dieser experimentelle Befund steht im Einklang mit der berechneten van-der-Waals-Torsionspotentialkurve von Bicyclopropyl, welche in der s-trans-Form einen breiten Winkelbereich gleichen Potentials, in der gauche-Form jedoch ein ausgeprägtes Minimum hat.

Gleichzeitig wurde an einer dritten, zu den beiden ersten typfremden Bicyclopropyl-Schlüsselbande (gauche) gezeigt, daß der von Fateley et al.[231)] vorgeschlagene Test zur Prüfung der Frage, ob die Extinktionskoeffizienten der bei den Messungen verwendeten Schlüsselbanden von der Temperatur abhängig sind oder nicht, mit der heute erreichbaren Meßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit von IR-Bandenintensitäten keinen signifikanten Schluß zuläßt.

Dieser experimentelle Befund wurde erhärtet durch theoretische Untersuchungen über die Bestimmung von Enthalpie- und Entropiedifferenz zwischen Isomeren mit der IR-Intensitätsmethode. Dabei wurden erstmals Methoden vorgeschlagen, mit denen ΔH und ΔS ohne einschränkende Annahmen über die Temperaturabhängigkeit von gauche- und trans-Schlüsselbanden sowie unter der Annahme eines konstanten Verhältnisses der Extinktionskoeffizienten bestimmt werden können.

I. Anhang

a) Totales Differential der Gleichgewichtskonstanten K

$$K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H}{RT}} e^{\frac{\Delta S}{R}}$$

$$dK = +\frac{\Delta H}{RT^2}\, dT\, e^{-\frac{\Delta H}{RT}} e^{\frac{\Delta S}{R}} = +\frac{\Delta H}{RT^2}\, K\, dT \qquad (A1)$$

b) Totales Differential des Molenbruches x

$$x_g = \frac{K}{1+K} \qquad x_t = \frac{1}{1+K}$$

$$dx_g = -dx_t = \frac{K}{(1+K)^2}$$

Mit (A1) folgt

$$dx_g = -dx_t = +\frac{\Delta H}{RT^2}\,\frac{K}{(1+K)^2}\, dT \qquad (A2)$$

c) Totales Differential der normierten Bandenintensität $\bar{E}$

$$\bar{E}_g = x_g \varepsilon_g \qquad \bar{E}_t = x_t \varepsilon_t$$

$$d\bar{E}_g = dx_g\, \varepsilon_g + x_g\, d\varepsilon_g \qquad d\bar{E}_t = dx_t\, \varepsilon_t + x_t\, d\varepsilon_t$$

Mit (A2) erhält man

$$d\bar{E}_g = \frac{K}{1+K}\left[+\frac{\Delta H}{RT^2}\frac{1}{1+K}\varepsilon_g\,dT + d\varepsilon_g\right]$$
$$d\bar{E}_t = \frac{1}{1+K}\left[-\frac{\Delta H}{RT^2}\frac{K}{1+K}\varepsilon_t\,dT + d\varepsilon_t\right] \qquad (A5)$$

d) Steigung der Kurve im $\bar{E}_g$,T- und $\bar{E}_t$,T-Diagramm

Aus (A3) folgt sofort

$$\frac{d\bar{E}_g}{dT} = \frac{K}{1+K}\left[+\frac{\Delta H}{RT^2}\frac{1}{1+K}\varepsilon_g + \frac{d\varepsilon_g}{dT}\right]$$
$$\frac{d\bar{E}_t}{dT} = \frac{1}{1+K}\left[-\frac{\Delta H}{RT^2}\frac{K}{1+K}\varepsilon_t + \frac{d\varepsilon_t}{dT}\right] \qquad (A4)$$

e) Steigung der Kurve im $\bar{E}_g$,$\bar{E}_t$-Diagramm

Aus (A3) folgt

$$\frac{d\bar{E}_g}{d\bar{E}_t} = \frac{+\Delta H\,K\,\varepsilon_g + RT^2(K+1)\frac{d\varepsilon_g}{dT}}{-\Delta H\,K\,\varepsilon_t + RT^2\,(K+1)\frac{d\varepsilon_t}{dT}} \qquad (A6)$$

Literaturverzeichnis

1. M. Charton in "The Chemistry of Alkenes", J. Zabicky ed., Vol. 2, S. 511-610, Intersc. Publ.. Co., London 1970
2. M. Y. Lukina, Russ. Chem. Rev. 31, 419(1962)
3. K. B. Wiberg, R. J. Nist, JACS 83, [illegible]
4. J. W. Linnett, Nature 160, 162(1947)
5. a) O. Bastiansen, F. N. Fritsch, K. Hedberg, Acta Cryst. 17, 538(1964)
   b) vgl. auch H. H. Gunthard, R. C. Lord, T. K. McCubbin, J. Chem. Phys. 25, 768(1956)
   c) vgl. auch S. P. Sinha, J. Chem. Phys. 18, 217(1950)
6. R. F. Bottie, A. G. Harrison, F. P. Lossing, JACS 83, 3204(1961)
7. a) F. H. Field, J. Chem. Phys. 20, 1734(1952)
   b) K. Wanatabe, T. Nakayama, J. Mottl, Final Report on Ionization Potentials of Molecules by a Photoionization Method, Univ. of Hawaii, Dec. 1954
   c) D. W. Turner, Adv. Phys. Org. Chem. 4, 31(1966)
8. N. Muller, D. E. Pritchard, J. Chem. Phys. 31, 768, 1471(1959)
9. J.-P. Pète, Bull. Soc. Chim. Fr. 1967, 557
10. a) E. V. Sobalev, V. T. Aleksanyan, K. E. Sterin, M. Y. Lukina, L. G. Cherkashina, Zh. Strukt. Khim. 2, 143(1961)
    b) V.T. Aleksanyan, K. E. Sterin, M. Y. Lukina, I. I. Marfonova, B. A. Kazanskii, Optika i. Spektr, 7, 178(1959)
    c) V. T. Aleksanyan, K. E. Sterin, Dokl. Akad. nauk., USSR 131, 1373(1960)
    d) M. Y. Levina, V. N. Kostin, P. A. Zenditski, S. L. Shotakovskii, E. G. Treschkova, Zh. Obshch. Khim. 30, 2492 (1960); 31, 1185(1961)
11. C. A. Coulson, W. E. Moffitt, Phil. Mag. 40, 1(1949)
12. Th. Förster, Z. Phys. Chem. (Leipzig) B43, 56(1939)
13. a) L. Pauling, "Die Natur der chemischen Bindung", Weinheim 1962
    b) L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci. 44, 211(1958)
    c) L. Pauling, JACS, 53, 1367(1931)
    d) vgl. auch W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. A144, 166(1934)
14. a) J. C. Slater, Phys. Rev. 38, 1109(1931)
    b) vgl. auch R. McWeeny, Proc. Roy. Soc.(London) A223, 63, 306(1954); A227, 288(1955)
15. C. A. Coulson, T. H. Goodwin, J. Chem. Soc. 1962, 2851 1963, 3161
16. I. Randic, Z. Maksic, Theor. Chim. Acta 2, 59(1964)
17. M. Randic, Z. D. Maksic, Chem. Rev. 72, 43(1972)
18. J. A. Pernett, J. Chem. Educ. 45, 17(1967) [illegible] Theory of Bonding for Cyclotrovalues

19. K. K. Baudren, Nature 160,367(1947)

20. A. D. Walsh, Trans. Farad. Soc. 45,179(1949)

21. R. S. Mulliken, Phys. Rev. 41,751(1932)

22. a) E. Hückel, Z. Phys. 60,423(1930)
b) E. Hückel, Z. Elektrochem. 43,752,788(1937)

23. C. J. Fritchie, Acta Cryst. 20,27(1966)

24. A. Hartmann, F. L. Hirschfeld, Acta Cryst. 20,80(1966)

25. a) S. Winstein, R. Baird, JACS 79,756(1957)
b) M. F. Hawthorne, J. Org. Chem. 21,1523(1956)

26. a) L. D. Kispert, C. Engelman, C. Dyas, C. U. Pittman jr. JACS 93,6948(1971)
b) R. Hoffmann, R. B. Davidson, JACS 39,5699(1971)

c) R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 49,2480(1964)

27. a) H. S. Ham, Rev. Pure Appl. Chem. 11,159(1961) Conjugation, Hyperconjugation and Hybridization
b) M. J. S. Dewar, A. R. Schmeising, Tetrahedron 5,166(1959)

c) R. S. Mulliken, Tetr. 5,253(1959); 6,68(1959); 17,247(1962)
d) D. R. Lide, Tetr. 17,125(1961)
e) R. Alden, J. Kraut, R. G. Traylor, J. Phys. Chem. 71,2379(1967) Hybridization, Conjugation and Bond Lengths. An Experimental Test.

28. a) M. J. S. Dewar, "Hyperconjugation", Ronald Press, New York 1962
b) R. Hoffmann, L. Radom, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, W. J. Hehre, L. Salem, JACS 94,6221(1972)
c) A. Liberles, F. O'Leary, J. E. Eilers, D. R. Whitman, JACS 94,6894(1972)

29. M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher, JACS 87,692(1965)

30. E. B. Wilson jr., Adv. Chem. Phys. 2,367(1959)

31. J. P. Lowe, Progr. Phys. Org. Chem. 6,1(1968) Review

32. C. A. Coulson, C. W. Haigh, Tetr. 19,527(1963)

33. A. L. Allinger, M. A. Miller, L. J. Chow, R. A. Ford, J. C. Graham, JACS 87,3430(1965) Komb. Quant. + vdW

34. A. Golebiewski, A. Parczewski, Acta Physica Polonica A37 279(1970) A selfconsistent conformational analysis of conjugated and aromatic molecules with a steric hindrance

35. [illegible], Tetr. [illegible]

36. J. M. Williams, J. D. [illegible], J. V. R. Schleyer, Ann. Rev. Phys. Chem. 19,531(1968)

37. L. Salem,"The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems",Benjemin, New York 1966, S.97

38. N. C. Deno, H. G. Richey, J. S. Liu, D. N. Lincoln, J. O. Turner,JACS 87,4533(1965)

39. C. U. Pittman jr., G. A. Olah, JACS 87,5123(1965)

40. G. L. Closs, H. B. Klinger,JACS 87,3265(1965)

41. L. S. Bartell, J. P. Guillory, A. T. Parks, J. Phys. Chem. 69,3043(1965)

42. L. S. Bartell, J. P. Guillory,J. Chem. Phys. 43,647(1965)

43. P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung, G. Schröder,Helv. Chim. Acta 53,1645(1970)

44. P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach, H. D. Martin, Helv. Chim. Acta 54,1072(1971)

45. E. Heilbronner, R. Gleiter, T. Hoshi, A.de Meijere, Helv. Chim. Acta 56,1594(1973)

46. R. L. Lipnick, E. W. Garbisch jr, JACS 95,6370(1973)

47. J. A. Pople, D. L. Beveridge,"Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill,1970

48. J. N. Murrell, A. J. Harget,"Semi-empirical SCF MO Theory of Molecules", Wiley,1972

49. M. J. S. Dewar,"The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", McGraw-Hill,1969

50. R. A. Pethrick, E. Wyn-Jones,Quart. Rev. 23,301(1969)

51. a) S. Mizushima,"Structure of Molecules and Internal Rotation", Academic Press, New York 1954
b) N. Sheppard,"Advances in Spectroscopy" Interscience,1959

52. J. A. Hirsch,in Allinger, Eliel: Topics in Stereochemistry 1,199(1967)

53. J. L. Wood,Quart. Rev. 17,362(1963)

54. E. Wyn-Jones,R. A. Pethrick,in Allinger,Eliel: Topics in Stereochemistry 5,205(1970)

55. E. Hückel,Z. Phys. 76,630(1932)

56. J. G. Aston, G. Szasz, H. W. Woolley, F. G. Brickwedde, J. Chem. Phys. 14,67(1946) Calorimetrische Bestimmung von H und der Barriere im Butadien

57. T. M. Sudgen, A. D. Walsh,Trans. Farad. Soc. 41,76(1945)

58. N. L. Allinger, M. A. Miller, JACS 86,2811(1964)

59. L. M. Sverdlov, E. N. Bolotina,Russ. J. Phys. Chem. 36 1502(1962)

60. E. B. Reznikova, V. I. Tulin, V. M. Tatevskii, Optics and Spectr. 13,200(1962)

61. a) A. Almenningen, O. Bastiansen, M. Traetteberg, Acta Chem. Scand. 12,1221(1958)
b) W. Haugen, M. Traetteberg, Acta Chem. Scand. 20, 1726 (1966)
c) W. Haugen, M. Traetteberg,in: Selected Topics in Structure Chemistry, eds. P. Andersen, O. Bastiansen, S. Furberg, Oslo 1967, S. 113
d) L. Nyhitsu, I. Fukuyama, I. Morino,J. Mol. Str. 1,463 (1968)

62. a) R. T. Hobgood jr., J. H. Goldstein, J. Mol. Spectr. 12, 76(1964)
b) A. L. Segre, S. Castellano, J. Magn. Res. 7,5(1972)

63. B. P. Stoicheff, Can. J. Phys. 32,330(1954)

64. D. J. Marais, N. Sheppard, B. P. Stoicheff, Tetr. 17, 163(1962)

65. W. G. Fateley, R. K. Harris, F. A. Miller, R. E. Witkowski, Spectr. Acta 21A,231(1965)

66. A. R. Cole, G. M. Mohay, G. A. Osborne, Spectr. Acta 23A, 909(1967)

67. K. Mislow, R. Graeve, A. J. Gordon, G. H. Wahl jr., JACS 86,1733(1964)

68. a) Y. N. Panchenko, Y. A. Pentin, V. M. Tatevskii, V. I. Tyulin, Optics and Spectr. 13,488(1962)
b) P. A. Bazhulin, Y. A. Lazarev, N. V. Desyatova, Optics and Spectr. 13,41(1962)
c) R. S. Rasmussen, R. R. Brattain, J. Chem. Phys, 15,131 (1947)
d) C. F. Richards, J. R. Nielsen, J. Opt. Soc. Am. 40, 438(1950)
e) L. M. Sverdlov, N. V. Tarasova, Optics Spectr. 9,159 (1960)
f) E. M. Popov, G. A. Kogan, Optics and Spectr. 17,362 (1964)
g) R. K. Harris, R. E. Witkowski, Spectr. Acta 20A,1651 (1964)
h) R. K. Harris, Spectr. Acta 20A,1129(1964)
i) A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch, Chem. Ber. 63,1657 (1930)
j) N. V. Tatrasova, L. M. Sverdlov, Opt. Spektr, 21,176 (1966)

69. A. L. Segre, L. Zetta, A. di Corato, J. Mol. Spectr. 32,296(1969)

70. A. A. Bothner-By, D. F. Koster, JACS 90,2351(1968)

71. a) D. R. Lide jr., J. Chem. Phys. 37,2074(1962)
b) D. R. Lide, jr., M. Jen, J. Chem. Phys. 40,252(1964)

72. a) A. Julg, J. Labarre, Comptes rendus 253,4001(1961)
b) G. Hinsch, E. Heilbronner, J. N. Murrell, Mol. Phys. 11,305(1966)

73. a) B. Dumbacher, Theor. Chim. Acta 23,346(1972)
b) P. A. Clark, J. Chem. Phys, 54,45(1971)
c) J. P. Gastmans, D. F. Gastmans, Tetr. 26,3495(1970)
d) A. Farczewski, Tetr. 26,3539(1970)
e) R. J. Buenker, J. L. Whitten, J. Chem. Phys. 49,5381 (1968)
f) D. Clarkson, C. A. Coulson, T. H. Goodwin, Tetr. 19,2153(1963)
g) R. S. Mulliken, J. Phys. Chem. 66,2306(1962)
h) R. S. Berry, J. Chem. Phys. [illegible],1660([illegible])
i) J. [illegible], F. A. Matsen, J. Chem. Phys. 26,376(1957)
j) [illegible] Hall, Trans. Faraday Soc. [illegible]

k) C. M. Moser, J. Chem. Soc. 1954 ,3455
l) R. Pariser, R. G. Parr, J. Chem. Phys. 21,767(1953)

74. C. Pincelli, B. Cadioli, B. Lévy, Chem. Phys. Lett. 13, 249(1972)

75. L. Radom, J. A. Pople, [illegible]

76. I. N. Skancke, J. E. Boggs, J. Mol. Str. 16,179(1973)

77. W. Lüttke, A. de Meijere, Angew. Chem. 78,544(1966)

78. H. Günther, D. Wendisch, Angew. Chem. 78,266(1966)

79. G. R. de Maré, J. S. Martin, JACS 88,5[illegible](19[illegible])

80. A. de Meijere, W. Lüttke, Tetr. 25,2047(1969)

81. W. J. Hehre, JACS 94,6592(1972)

82. R. A. Scott, H. A. Scheraga, J. Chem. Phys. 42,2209(1965)

83. G. Favini, S. Provato, Gaz. Chim. Ital. 97,1152(1967)

84. G. R. de Maré, S. Lapaille, L. D. Hispert, C. U. Pittman jr., J. Mol. Str. 17,417(1973)

85. W. Lüttke, A. de Meijere, H. Wolff, H. Ludwig, H. W. Schröter, Angew. Chem. 78,141(1966)

86. a) O. Bastiansen, A. de Meijere, Acta Chem. Scand. 20, 516(1966)
b) O. Bastiansen, A. de Meijere, Angew. Chem. 78,142(1966)
c) J. Eraker, C. Römming, Acta Chem. Scand. 21,2721(1967)

87. K. Hagen, G. Hagen, M. Traetteberg, Acta Chem. Scand. 26,3649(1972)

88. A. de Meijere, W. Lüttke, F. Heinrich, Chem. Ber. 1974, zur Veröffentlichung eingereicht

89. M. Pelissier, J.-F. Labarre, J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. 69,1405(1972)

90. W. J. Hehre, Irvine, California, USA. Persönliche Mitteilung.

91. F. H. Westheimer, Kap.12, - M. S. Newman, Hrsgb., Wiley, New York 1956 "Steric Effects in Organic Chemistry"

92. a) J. B. Hendrickson, JACS 83,4537(1961)
b) J. B. Hendrickson, JACS 84,3355(1962)
c) J. B. Hendrickson, JACS 86,4854(1964)
d) J. B. Hendrickson, JACS 89,7036(1967)
e) J. B. Hendrickson, JACS 89,7043(1967)
f) J. B. Hendrickson, JACS 89,7047(1967)

93. K. [illegible] Wiberg, JACS 87,1070(1965)

94. J.-M. Lehn, [illegible] Bordeaux [illegible] Press, 1[illegible]

95. N. L. Allinger, M. A. Miller, F. A. VanCatledge, J. A. Hirsch, JACS 89,4345(1967)

96. N. L. Allinger, J. A. Hirsch, M. A. Miller, I. J. Tyminski, F. A. VanCatledge, JACS 90,1199(1968)

97. a) N. L. Allinger, [illegible], M. A. Miller, [illegible], JACS [illegible]

b) N. L. Allinger, J. A. Hirsch, M. A. Miller, I. J. Tyminski, JACS 91,337(1969)

98. a) R. A. Scott, H. A. Scheraga, J. Chem. Phys. 42,2209 (1965)
b) R. A. Scott, H. A. Scheraga, J. Chem. Phys. 44,3054(1966)

99. M. Bixon, S. Lifson, Tetr. 23,769(1967)

100. R. L. McCullough, P. E. McMahon, J. Phys. Chem. 69,1747 (1965)

101. A. J. Kalb, A. L. H. Chung, T. L. Allen, JACS 88,2938(1966)

102. A. Abe, R. L. Jernigan, P. J. Flory, JACS 88,631(1966)

103. E. J. Jacob, H. B. Thompson, L. S. Bartell, J. Chem. Phys. 47,3736(1967)

104. N. L. Allinger, Tetr. 22,1367(1966)

105. H. C. Urey, C. A. Bradley, jr., Phys. Rev. 38,1969(1931)

106. L. S. Bartell, K. Kuchitsu, J. Chem. Phys. 37,691(1962)

107. J. Overend, J. R. Scherer, J. Opt. Soc. Am. 50,1203 (1960)

108. a) J. T. Vanderslice, E. A. Mason, Rev. Mod. Phys. 32, 417(1960)
b) J. O. Hirschfelder, ed., Adv. Chem. Phys. 12(1967)
c) D. D. Fitts, Ann. Rev. Phys. Chem. 17,59(1966)
d) H. E. Simmons, J. K. Williams, JACS 86,3222(1964)

109. a) J. L. de Coen, G. Elefante, A. M. Liquori, A. Damiani, Nature 216,910(1967)
b) M. Cignitti, T. L. Allen, J. Phys. Chem. 68,1292(1964)
c) L. S. Bartell, J. Chem. Phys. 32,827(1960)

110. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids", Wiley, New York 1954

111. L. Salem, Proc. Roy. Soc. (London) A 264,379(1961)

112. H. A. Skinner, G. Pilcher, Quart. Rev. 17,264(1963)

113. H. C. Longuet-Higgins, L. Salem, Proc. Roy. Soc. (London) A2[illegible],433(1961)

114. R. Zwanzig, J. Chem. Phys. 39,2251(1963)

115. W. L. Bade, J. Chem. Phys. 27,1280(1957)

116. W. L. Bade, J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. 27,1284(1957)

117. C. Edmiston, K. Ruedenberg, Rev. Mod. Phys. 35,457(1963)

118. [illegible], Trans. Faraday Soc. 36,936(1940)

119. L. Pauling, "Nature of the Chemical Bond" New York 1960, p. 260ff.

120. N. R. Kestner, O. Sinanoglu, J. Chem. Phys. [illegible],1730(1963)

121. E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, "Molecular Vibrations" New York [illegible]

122. a) R. McWeeny, Proc. Roy. Soc. A232, 247 (1959)
b) O. Sinanoglu, J. Chem. Phys. 33, 1212(1960)

123. a) R. G. Snyder, J. H. Schachtschneider, Spectr. Acta 21A, 169(1965)
b) vgl. auch Larnaudie, J. Phys. Rad. 15, 565(1954)

124. H. J. Bauben, zitiert in Bowden, Roberts, Petr. 19, Suppl. 2, 403(1961)

125. J. K. G. Watson, J. Mol. Spectr. 41, 229(1972)

126. R. L. McCullough, P. E. McMahon, Trans. Farad. Soc. 60, 2089 (1964)

127. E. A. Mason, M. M. Kreevoy, JACS 77, 5808(1955)

128. a) M. Iwasaki, J. Polymer Sci. , Pt A, 1, 1099(1963)
b) A. I. Kitaygorodsky, Tetr. 14, 230(1961)
c) O. J. Sovers, M. Karplus, J. Chem. Phys. 44, 3033(1966)
d) R. Pauncz, D. Ginsburg, Tetr. 9, 40(1960)

129. D. J. Wilde, "Optimum Seeking Methods" Englewood Cliffs, New Jersey 1964

130. R. H. Boyd, J. Chem. Phys. 49, 2574(1966)

131. H. B. Thompson, J. Chem. Phys. 47, 3407(1967)

132. R. L. Hilderbrandt, J. Chem. Phys. 51, 1654(1969)

133. K. B. Wiberg, R. H. Boyd, JACS 94, 8426(1972)

134. H. J. Monkhorst, Chem. Phys. Lett. 3, 289(1969)

135. a) A. Veillard, Chem. Phys. Lett. 3, 128(1969)
b) A. Veillard, Chem. Phys. Lett. 3, 565(1969)
c) vgl. auch K. M. Grushetskij, Russ. J. Str. Chem. 9, 870(1968)

136. I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, "Taschentuch der Mathematik" Zürich 1966, S.276

137. vgl. Zitate, 102, 96, 95, 109c, 92d-f, 128b, 126, 127, 98

138. vgl. auch G. W. Wheland, "Resonance in Organic Chemistry", New York 1955

139. vgl. auch G. Herzberg, Van Nostrand, New York 1945

140. a) vgl. auch K. W. F. Kohlrausch, Z. Phys. Chem. B30, 305 (1935)
b) J. L. Duncan, Spectr. Acta 20, 1197(1964)

141. S. J. Cyvin, Elsevier, 1968

142. E. Cyvin, Spectr. Acta 16, 1022(1960)

143. O. Bastiansen, E. Cyvin, Acta Chem. Scand. 11, 1769(1957); Nature 180, 980(1957)

144. a) K. Wilhelm, Dissertation, Göttingen 1969
b) vgl. auch K. Abe, T. Shimanonchi, zitiert in Zitat 144a
c) N. V. Tarasova, L. I. Sverdlov, Optics Spectr. 18, 587(1965)

145. vgl. auch W. H. Fletcher, W. F. Thompson, J. Mol. Spectr. 25, 240(1968)

146. L. S. Bartell, Tetr. 17, 177(1962)
147. L. S. Bartell, J. Chem. Educ. 45, 754(1968)
148. K. S. Pitzer, W. E. Donath, JACS 81, 3213(1959)
149. G. J. Gleicher, P. v. R. Schleyer, JACS 89, 582(1967)
150. Zitate 92a-c, 93, 128d
151. N. L. Allinger, J. T. Sprague, JACS 94, 5734(1972)
152. J. E. Douglas, B. S. Rabinowitch, S. F. Looney, J. Chem. Phys. 23, 315(1955)
153. E. J. O. Reilly, J. Chem. Phys. 51, 2206(1969)
154. S. Lifson, A. Warshel, J. Chem. Phys. 49, 5116(1968)
155. M. W. Thomas, D. Emerson, J. Mol. Str. 16, 473(1973)
156. T. L. Allen, J. Chem. Phys. 31, 1039(1959)
157. K. S. Pitzer, E. Catalano, JACS 78, 4844(1956)
158. a) K. Kuchitsu, J. Chem. Phys. 49, 4456(1968)
b) H.C.Allen, E. K. Plyler, J. Chem. Phys. 31, 1062(1959)
c) E. Almenninger, O. Bastiansen, Acta Chem. Scand. 9, 815(1955)
159. a) L. Pauling, Brockway, JACS 59, 1223(1937)
b) Bauer, J. Chem. Phys. 4, 406(1936)
160. a) K. Kuchitsu, Bull. Chem. Soc. Jap. 32, 748(1959)
b) R. A. Bonham, L. S. Bartell, JACS 81, 3491(1959)
161. A. de Meijere, Göttingen, Private Mitteilung
162. F. Heinrich, Dissertation, Göttingen 1972
163. P. E. McMahon, R. L. McCollough, J. Phys. Chem. 69, 1747(1965)
164. S. Weiss, G. F. Leroi, J. Chem. Phys. 48, 962(1958)
165. D. R. Lide jr., J. Chem. Phys. 29, 1426(1958)
166. K. S. Pitzer, Disc. Farad. Soc. 10, 66(1951)
167. a) M. V. Volkenstein, Intersc. Publ. New York 1963, S.70
b) vgl. auch D. R. Lide jr., J. Chem. Phys. 33, 1514(1960)
168. G. B. Kisitiakowsky, W. W. Rice, J. Chem. Phys. 8, 610(1940)
169. J. D. Kemp, C. J. Egan, JACS 60, 1521(1938)
170. G. B. Kistiakowsky, J. R. Lacher, W. W. Ransom, J. Chem. Phys. 6, 900(1938)
171. L. H. Sharpen, V. W. Laurie, Ohio State Univ., Columbus, Ohio, 1965
172. L. S. Bartell, D. A. Kohl, J. Chem. Phys. 39, 3097(1963)
173. P. B. Wolter, E. W. Garbisch, JACS 94, 5310(1972)
174. G. Ioshi, J. Chem. Phys. 43, S 40 (1965)
175. a) J. E. Piercy, M. G. S. Rao, J. Chem. Phys. 46, 3951 (1967)
b) K. S. Pitzer, Chem. Rev. 27, 39(1940)

176. G. J. Szasz, N. B. Sheppard, D. H. Rank, J. Chem. Phys. 16,704(1948)
177. J. H. Chen, A. A. Petrauskas, J. Chem. Phys. 30,304(1959)
178. Lamb,Z. Elektrochemie 64,135(1960)
179. T. L. Boates,Thesis, Iowa State University 1966
180. G. J. Szasz, N. Sheppard,J. Chem. Phys. 17,93(1949)
181. D. W. Scott, J. P. McCullough, K. D. Williamson, G. Waddington, JACS 73,1707(1951)
182. D. W. Scott, D. R. Douslin, M. E. Gross, G. D. Oliver, H. M. Huffmann,JACS 74,883(1952)
183. R. G. Ford, R. A. Beaudet,Columbus, Ohio, 1967, Paper T7
184. vgl. auch H. Dodziuk,J. Mol. Str. 10,275(1971)
185. A. de Meijere,Dissertation, Göttingen 1966)
186. J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal,J. Chem. Phys. 43,S129(1965)
187. J. A. Pople, G. A. Segal,J. Chem. Phys. 43,S136(1965)
188. J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh,J. Chem. Phys. 47,2026(1967)
189. R. Hoffmann,J. Chem. Phys. 39,1397(1963); 40,2474,2480,2745 (1964)
190. R. G. Jesaitis,JACS 93,3849(1971)
191. L. C. Allen,Theor. Chim. Acta 24,117(1972)
192. L. C. Allen,Chem. Phys. Lett. 2,597(1968)
193. L. C. Allen, H. Basch,JACS 93,6373(1971)
194. G. D. Stucky, D. A. Mathews, J. Hedman, N. Kcasson, C. Nordling, JACS 94,8009(1972)
195. R. Hoffmann, R. A. Olofson,JACS 88,943(1966)
196. W. England, M. S. Gordon,JACS 93, 4649(1971); 94,4818(1972) 94,5168(1972)
197. D. B . Cootz, R. McWeeny,Chem. Phys. Lett. 1,588(1968)
198. R. D. Brown, F. R. Burden,Theor. Chim. Acta 12,95(1968)
199. D. J. Bertelli, T. G. Andrews,JACS 91,5280(1969)
200. J. A. Pople, M. S. Gordon,JACS 89,4253(1967)
201. H. Fischer, H. Kollmar,Theor. Chim. Acta 13,213(1969)
202. K. B. Wiberg,JACS 90,59(1968)
203. J. A. Sichel, M. A. Whitehead,Theor. Chim. Acta 11,220(1968)
204. R. J. Boyd, M. A. Whitehead,J. Chem. Soc. (A) 2566(1969)
205. J. A. Sichel, M. A. Whitehead, Theor. Chim. Acta 11,239(1968)
206. J. A. Pople, G. A. Segal,J. Chem. Phys. 44,3289(1966)

207. P. M. Kuznezof, D. F. Shriver,JACS 90,1683(1968)
208. P. A. Clark,J. Chem. Phys. 48,4795(1968)
209. P. A. Clark, J. L. Ragle,J. Chem. Phys. 48,4235(1968)
46,4235(1967)
210. P. Cremaschi, A. Gamba,J. Mol. Str. 13,241(1972)
211. a) C. Leibovici,J. Mol. Str. 10,383(1971)
b) C. Leibovici,J. Mol. Str. 12,343(1972)
212. B. Tinland,J. Mol. Str. 6,152(1970)
213. M. S. Dewar, M. C. Kohn,JACS 94,2699(1972)
214. a) vgl. auch W. C. van Danen,JACS 94,4835(1972)
215. R. E. Davidson, W. L. Jorgensen, L. C. Allen,JACS 92 749(1970)
216. M. S. Gordon,JACS 91,3122(1969)
217. W. C. Herndon, J. Feuer, L. H. Hall,Tettrh. Lett. 22,2625 (1968)
218. J. R. de la Vega, Y. Fang, E. F. Hayes,Int. J. Quant. Chem. 3s,113(1969)
219. J. Weber, R. Gerdil,Helv. Chim. Acta 56,1565(1973)
220. O. Gropen, H. M. Seip,Chem. Phys. Lett. 11,445(1971)
221. K. G. R. Pachler, J. P. Tollenaere, J. Mol. Str. 8,83(1971)
222. B. M. Gimarc,JACS 92,266(1970)
223. B. P. van Eijck,Rec. Trav. Chim. Pays Bas 85,1129(1966)
224. E. L. Wagner,Theor. Chim. Acta 23,115,127(1971)
225. J. Hunter, im Herbst 1972 im Organisch-Chemischen Insitut der Universität Göttingen
226. H. O. Pritchard, H. A. Skinner,Chem. Rev. 55,745(1955)
227. R. S. Mulliken,J. Chem. Phys. 23,1833,1841,2338,2343(1955)
228. V. Y. Bespalov,Vestn. Leningrad Univ. 22, Ser. Fiz. Khim. 1,117(1967)
229. N. B. Hanney, C. P. Smyth, JACS 65,1931(1943)
230. R. D. Brown, F. R. Burden, G. M. Mohay,Austr. J. Chem. 21, 1695(1968)
231. K. J. Hartman, G. L. Carlson, R. E. Witkowski, W. G. Fateley, Spectr. Acta 24A,157(1968)
232. a) T. Fujiyama, J. Herrin, B. L. Crawford jr.,Appl. Spectr. 24,9(1970)
b) vgl. auch J. U. White, W. M. Ward,Anal. Chem. 37, 268(1965)
233. R. T. C. Brownlee, D. G. Popsom, B. Ternai, R. D. Topsom, Appl. Spectr. 25,564(1971)
234. K. H. Illinger, D. E. Freeman,J. Mol. Spectr. 9,191(1962)
235. M. V. Volkenstein, M. A. Elyashevich, B. I. Stepanov, "Molecular Vibrations", Vol. 2, Moskau, Leningrad 1949

236. a) M. P. Lisitsa, Y. P. Tsayashchenko, Optics and Spectr. 9,389(1960)
b) M. P. Lisitsa, T. N. Malinko, Ukrain. Fiz. Zh. 3,773(1958); Optics and Spectr. 6,450(1959)
c) P. A. Bazhulin, V. N. Smirnov, Optics and Spectr. 7,123 (1959)

237. N. G. Bakhshiev, Y. E. Zabiyakin, Optics and Spectr. 27, 221(1969)

238. W. S. Benedict, R. Herman, G. E. Morre, S. Silverman, J. Chem. Phys. 26,1671(1957)

239. V. N. Smirnov, P. A. Bazhulin, Optics and Spectr. 7,123(1959)

240. a) L. N. Ovander, Optics and Spectr. 11,68(1961)
b) L. N. Ovander, Optics and Spectr. 11,401(1961)

241. a) S. R. Polo, M. K. Wilson, J. Chem. Phys. 23,2376(1955)
b) Hirota, Bull. Chem. Soc. Jap. 27,295(1954)

242. M. P. Lisitsa, Y. P. Tsayashchenko, Optics and Spectr. 9,229(1960)

243. M. P. Lisitsa, Y. P. Tsayashchenko, Optics and Spectr. 9,99(1960)

244. Y. E. Zabiyakin, N. G. Bakhshiev, Optics and Spectr. 25,29(1968)

245. V. S. Smirnov, Y. E. Zabiyakin, G. P. Girin, N. G. Bakhshier, Optics and Spectr. 27,261(1969)

246. M. P. Lisitsa, V. L. Strizhevskii, I. N. Khalimonova, Ukr. Fiz. Zh. 7,1090(1962)

247. Y. E. Zabiyakin, N. G. Bakhshiev, Optics and Spectr, 25, 38(1969)

248. a) N. G. Bakhshiev, Y. E. Zabiyakin, Optics and Spectr. 25,330(1969)
b) S. K. Akopyan, N. G. Bakhshiev, Optics and Spectr. 26, 203(1969)

249. W. B. Person, J. Chem. Phys. 28,319(1958)

250. a) R. A. Pickering, C. C. Price, JACS 80,4931(1958)
b) C. G. Lefevre, R. J. W. Lefevre, R. Poper, R. K. Pierens, Proc. Chem. Soc. 117(1960)
c) F. R. Jensen, L. A. Gale, J. Org. Chem. 25,2075(1960)
d) A. I. Karelin, Y. A. Pentin, O. D. Ulyanova, Russ. J. Phys. Chem. 41,1450(1967)
e) G. H. Griffith, L. A. Harrah, J. W. Clark, J. R. Durig, J. Mol. Str. 4,255(1969)
f) A. W. Baker, A. T. Shulgin, Spectr. Acta 22,95(1966)

251. J. Sauer, Angew. Chem. 79,76(1967)
a) R. Fletcher, U. K. Atomic Energy Research Establishment, AERE R. 6799(1971)
b) R. Fletcher, U. K. Atomic Energy Research Establishment, AERE R. 6370(1970)
c) R. I. Shrager, Comm. Assoc. Comp. Mach. 15,41(1972)
d) R. I. Shrager, J. Assoc. Comp. Mach. 17,446(1970)

253. a) I. S. Zabiyakin, N. G. Bakhshiev, Optics and Spectr. 24,539(1968)
b) A. V. Rakov, Optics and Spectr. 13,203(1962)
254. A. Neszmélyi, L. Imre, Spectr. Acta 24A,297(1968)
255. V. A. Slabey, JACS 74,4928(1952)
256. A. M. Burrill, Appl. Spectr. 20,116(1966)
257. G. H. Golub, M. A. Saunders, in J. Abadie: Integer and Nonlinear Programming, North Holl. Publ. Co. 1970, Kap. 10
258. Zangwill, "Nonlinear Programming" Prentice-Hall 1969, Kap. 9
259. A. Ravindran, Comm. Ass. Comp. Mach. 15,818(1972)
260. D. A. Ramsay, JACS 74,72(1952)
261. R. N. Jones, K. Noack, Can. J. Chem. 39,2214(1961)
262. K. Noack, Spectr. Acta 19,1925(1963)
263. Timmermans, Scient. Proc. Roy. Dublin Soc. 13, 348(1911/13)
264. Young, Scient. Pr. Roy. Dublin Soc. 12,338, 441(1909/10)
265. Organic Synth. Vol III, 31,74
266. W. Kirmse, B. von Bülow, H. Schepp, Liebigs Ann. 691,41(1967)
267. a) J. Furukawa, N. Kawabata, J. Nishimura, Tetr. 24,53(1968) Tetr. Lett. 3495(1968)
b) A. de Meijere, O. Schallner, Ch. Weitemeyer, Tetr. Lett. 3483(1973)
268. das bei den Messungen I verwendete Bicyclopropyl wurde uns von Doz. Dr. A de Meijere, Göttingen, zur Verfügung gestellt.
269. a) A. V. Cunliffe, J. Mol. Str. 6,9(1970)
b) R. H. Hunt, R. A. Leacock, C. W. Peters, K. T. Hecht, J. Chem. Phys. 42,1931(1965)
c) J. D. Lewis, T. B. Malloy, T. H. Chao, J. Laane, J. Mol. Str. 12,427(1972)
d) P. Meakin, J. O. Morris, E. Hirota, J. Chem. Phys. 51, 3775(1968)
e) S. Weiss, G. Leroi, J. Chem. Phys. 48,962(1968)
270. R. P. Lattimer, M. D. Harmony, JACS 94,351(1972)
271. a) W. G. Fateley, F. A. Miller, Spectr. Acta 17A,857(1961) 18A,977(1962); 19A,611(1963)
b) W. G. Fateley, R. K. Harris, F. A. Miller, R. E. Witkowski, Spectr. Acta 21A,231(1965)
c) F. A. Miller, W. G. Fateley, R. E. Witkowski, Spectr. Acta 23A,891(1967)
272. L. H. London, K. D. Möller, J. Mol. Str. 2,493(1968)
273. J. L. Wood, Trans. Farad. Soc. 62,1411(1966)
274. K. S. Pitzer, J. Chem. Phys. 14,239(1946)
275. C. Sourisseau, B. Pasquier, J. Mol. Str. 12,1(1972)
276. G. L. Carlson, W. G. Fateley, J. Hiraishi, J. Mol. Str. 6,101(1970)
277. G. Dellepiane, G. Zerbi, J. Mol. Spectr. 24,62(1967)
278. P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach, H. D. Martin, Helv. Chim. Acta 54,1072(1971)

Für wissenschaftlichen Unterricht danke ich meinen akademischen Lehrern, den Herren Professoren Dr. Bingel, Dr. Boldt, Dr. Brockmann, Dr. Deuring, Dr. Flammersfeld, Dr. Glemser, Dr. Haas, Dr. Hauffe, Dr. Hilsch, Dr. Jost, Dr. Mütke, Dr. Schöllkopf, Dr. Spiteller, Dr. Sundermeyer, Dr. Wagner, Dr. Ziegler.

Für ihre freundliche Hilfe bei der Darstellung von Bicyclopropyl danke ich Herrn Diplom-Chemiker O. Schallner und Herrn Diplom-Chemiker M. Engelhard herzlich.

Besonders herzlich möchte ich Herrn Dozent Dr. A. de Meijere für viele fruchtbringende Gespräche sowie für die Überlassung einer Probe Bicyclopropyl danken.

Herrn Dr. C. Altona, Leiden (Holland), spreche ich für die freundliche Aufnahme in seiner Gruppe und für fördernde Diskussionen meinen Dank aus.

Fräulein Nagerhans danke ich für das Abschreiben des Manuskripts, Frau Schanz für die Photoarbeiten und Fräulein Winkler für das Anfertigen der Zeichnungen.

Ferner möchte ich all denjenigen danken, die hier nicht genannt sind und die durch Rat und Tat einen Beitrag zum Zustandekommen dieser Arbeit geleistet haben.

Lebenslauf

Am 31. August 1947 wurde ich, Hartmut Braun, als erster von zwei Söhnen des Metzgermeisters Willy Braun und seiner Ehefrau Maria in Freudenstadt (Schwarzwald) geboren. Von 1954 an besuchte ich die Volksschule in meinem Heimatort Baiersbronn (Schwarzwald) und wechselte nach vier Jahren in das dortige Progymnasium über. Nach der Mittleren Reife trat ich 1964 in das Kepler-Gymnasium Freudenstadt ein, wo ich 1966 die Reifeprüfung ablegte. Im Wintersemester 1966/67 begann ich das Studium der Chemie an der Georg-August-Universität Göttingen. Nach der Diplom-Vorprüfung im Oktober 1969 fertigte ich unter der Anleitung von Prof. Dr. W. Lüttke im Organisch-Chemischen Institut der Universität meine Diplomarbeit an, die sich mit der inneren Rotation von Butadien-Diepoxiden beschäftigte. Anschließend legte ich im Februar 1971 die Diplom-Prüfung ab. Seit dieser Zeit arbeitete ich an meiner Dissertation.